

Concentration et dosage du platine par spectrométrie d'absorption atomique et contribution à la géochimie du platine dans les roches ultramafiques

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention sciences de la terre

par

Naci BASTURK

de

Turquie

Thèse N° 1655

GENEVE

Editions Médecine et Hygiène

1974

Concentration et dosage du platine par spectrométrie d'absorption atomique et contribution à la géochimie du platine dans les roches ultramafiques

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention sciences de la terre

par

Naci BASTURK

de

Turquie

Thèse N° 1655

GENEVE

Editions Médecine et Hygiène

1974

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur M. Vuagnat, directeur de thèse et d'une Commission composée de Messieurs W. Heardi (Département de chimie minérale et analytique), M. Delaloye (Département de minéralogie) et Ch. Wakker (Laboratoire de chimie Analix S.A./Genève), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 2 avril 1974

Le doyen :
Jean Muller

Thèse No 1655



TABLES DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE CHIMIQUE.

I.1. Introduction.....	3
I.2. Echantillonnage.....	3
I.3. Préparation des échantillons, concassage et broyage.....	3

CHAPITRE II

ETUDES SUR QUELQUES PROPRIETES IMPORTANTES DES N-DIBUTYL ET PYRROLIDINDITHIOCARBAMATES.

II.1. Introduction.....	5
II.2. Etude théorique et pratique des n-dibutyl et pyrrolidindithio- carbamates dans le système eau-solvant organique.....	6
II.3. Dissociation des DBA-DDC et PA-PDC dans les solvants organiques.....	7
II.3.1. Détermination des constantes d'équilibres.....	11
II.4. Etudes de la décomposition des complexants en milieux aqueux.....	14
II.4.1. Cinétique de la décomposition dans l'eau et détermination des constantes.....	15
II.5. Etude de la décomposition des complexants dans un système d'extraction en équilibre.....	27
II.5.1. Cinétique de la décomposition des complexants dans un système d'extraction en équilibre.....	27

II.5.1.1. Théorie.....	27
II.5.2. Distribution des complexants entre deux phases en équilibre.....	29
II.5.2.1. Théorie.....	29
II.5.2.2. Détermination de $pH_{1/2}$, D_{HR} de PDC et DDC dans les systèmes eau-solvant organique.....	30
II.5.3. Calcul des constantes de vitesse de décomposition des complexants dans le système d'extraction.....	34
II.6. Stabilité de DDC dans le système solvant-acides concentrés.	36
II.7. Stabilité de PDC dans les solvants oxygénés.....	38
II.8. Conclusions.....	39

CHAPITRE III

GENERALITES SUR L'EXTRACTION PAR LES SOLVANTS ORGANIQUES - APPLICATIONS AUX COMPLEXES DITHIO- CARBAMATES DE PLATINE.

III.1. Introduction.....	42
III.2. Formation des dithiocarbamates métalliques.....	43
III.3. Equations intéressants l'extraction d'un cation métallique par l'ion dithiocarbamate.....	43
III.3.1. Les coefficients	46
III.3.1.1. Calcul des coefficients α des réactifs.....	49
III.3.1.2. Les coefficients α du métal.....	52
III.4. Détermination des constantes d'extraction des complexes $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$	54
III.4.1. Détermination de la constante d'extraction conditionnelle de $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$	55
III.4.2. Conditions d'extraction de $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ en présence d'agents complexants.....	67
III.4.2.1. Extraction du $Pt(DDC)_2$ en présence de CN^- (pH constant).....	69

III.4.2.2. Extraction du $Pt(PDC)_2$ en présence de CN^- (constant) en fonction du pH	72
III.5. Conclusions	74

CHAPITRE IV

COMPOSITION DES COMPLEXES DE PLATINE - DITHIO-CARBAMATES ET LEUR STABILITES.

IV.1. Introduction	75
IV.2. Etude de la formation et d'extraction des complexes $Pt^{II,IV}$ -PDC, DDC en phase aqueuse et organique.....	78
IV.2.1. Spectres d'absorption des complexes $Pt^{II,IV}$ -PDC, DDC dans la phase organique.....	78
IV.2.2. Cinétique de formation des complexes $Pt^{II,IV}$ -PDC en solution aqueuse.....	82
IV.2.3. Cinétique d'extraction des complexes $Pt^{II,IV}$ -PDC.	84
IV.2.4. Nombre moyen de coordinat dans la réaction de complexation du Pt^{IV} avec PDC.....	86
IV.2.5. Diagramme de diffraction des rayons-X des ADDC, APDC, $Pt^{II,IV}$ -PDC, DDC.....	89
IV.3. Conclusions.....	91
IV.4. Rendement de l'extraction.....	95
IV.5. Solubilités des complexes $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ dans les solvants organiques.....	95
IV.6. Stabilités des complexes $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ dans les solvants organiques.....	98
IV.7. Stabilités des complexes $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ dans les acides.....	99
IV.7.1. Conclusions.....	101

CHAPITRE V

DETERMINATION DU PLATINE PAR ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FLAMME

V.1. Introduction.....	104
V.2. Appareillage utilisé et études préliminaires (en milieux aqueux).....	105
V.2.1. Appareillage.....	105
V.2.2. Sélection des conditions optimums pour la détermination du platine par A.A. avec flamme.....	105
V.2.3. Interférences cationiques lors de la détermination du platine par A.A. avec flamme.....	109
V.2.4. Interférences anioniques lors de la détermination du platine par A.A. avec flamme.....	115
V.3. Utilisation des solvants organiques pour la détermination du Pt par A.A.....	117
V.3.1. Introduction.....	117
V.3.2. Rappels théoriques sur les mécanismes de l'exaltation du signal mesuré.....	117
V.3.3. Les solvants miscibles dans la détermination de Pt par A.A.....	119
V.3.4. Les solvants immiscibles dans la détermination de Pt par A.A.....	122
V.3.4.1. Introduction.....	122
V.3.4.2. Extraction des complexes anioniques du platine.	123
V.3.4.3. Extraction de Pt sous forme de $Pt(DDC)_2$ et détermination de ce métal par A.A.....	131
V.3.4.3.1. Introduction.....	131
V.3.4.3.2. Conditions de réduction du Pt^{IV} en Pt^{II} avant l'extraction.....	131
V.3.4.3.3. Extraction de $Pt(DDC)_2$ en présence d'autres cations.....	134
V.3.4.3.4. Application à la détermination du Pt dans les roches.....	136
V.4. Conclusions.....	139

CHAPITRE VI

DETERMINATION DU PLATINE PAR ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME.

VI.1. Introduction.....	140
VI.2. Appareillage.....	140
VI.3. Procédé de mesure, théorie et pratique.....	142
VI.4. Facteurs influençant l'amplitude du signal mesuré.....	143
VI.5. Sensibilité, limite de détection et fidélité des mesures....	147
VI.6. Mécanisme de dissociation des composés dans le four à graphite.....	152
VI.7. Etude des interférences.....	152
VI.7.1. Interférences cationiques.....	152
VI.7.1.1. Interférences des éléments volatils et leur élimi- nation - application au Pb.....	154
VI.7.2. Interférences anioniques.....	156
VI.8. Effet du volume de solution introduite dans le four sur l'absorption.....	157
VI.9. Méthodes de concentration de Pt et sa détermination par absorption atomique sans flamme.....	157
VI.9.1. Méthodes de coprécipitations.....	157
VI.9.1.1. Introduction.....	157
VI.9.1.2. Rappels théoriques.....	158
VI.9.1.3. Coprécipitation du Pt par $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ et détermination par A.A. sans flamme.....	159
VI.9.1.4. Coprécipitation du Pt par Se et détermination par A.A. sans flamme.....	161
VI.9.1.5. Coprécipitation du Pt par Te et détermination par A.A. sans flamme.....	162
VI.9.1.6. Conclusions.....	163
VI.9.1.7. Les méthodes de coprécipitations appliquées aux échantillons de roches.....	164
VI.9.1.7.1. Méthodes de décomposition des échantillons de roches.....	164

VI.9.2. Essai au feu (fusion plombeuse et coupellation)....	166
VI.9.2.1. Introduction.....	166
VI.9.2.2. Termes et définitions.....	166
VI.9.2.3. Théorie et pratique de l'essai au feu et de la coupellation.....	167
VI.9.2.3.1. Coupellation.....	169
VI.9.3. Appareillage	169
VI.9.4. Préparation des fondants et chargements des creusets- applications aux roches.....	170
VI.9.5. Traitements des perles d'argent et d'or.....	172
VI.9.5.1. Traitements des perles d'argent.....	172
VI.9.5.1.1. Etude de la coprécipitation de Pt par AgCl..	173
VI.9.5.2. Traitements des perles d'or.....	175
VI.9.5.2.1. Etude de l'extraction de PtCl_6^{2-}	175
VI.10. Conclusions.....	176

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE VII

CONTRIBUTION A LA GEOCHIMIE DU PLATINE DANS LES ROCHES ULTRAMAFIQUES.

VII.1. Introduction.....	177
VII.2. Comparaison des méthodes d'enrichissement utilisées en absorption atomique sans flamme.....	178
VII.3. Evaluation de l'exactitude et la précision de la méthode analytique utilisée.....	181
VII.4. Résultats des analyses de quelques roches standard.....	182
VII.5. Distribution du Pt dans les roches ultramafiques alpino- types.....	183
VII.5.1. Résultats analytiques sur les roches ultramafiques de Turquie.....	183
VII.5.2. Discussion des résultats analytiques.....	187

VII.5.3. Interprétation des résultats.....	188
VII.5.3.1. Distribution du Pt dans les roches ultramafiques de Turquie.....	189
VII.6. Distribution du Pt dans les complexes ultramafiques zonés.	193
VII.6.1. Les résultats analytiques sur les roches ultramafiques de l'Oural.....	193
VII.6.2. Interprétation des résultats.....	196
VII.7. Distribution du Pt dans les complexes stratiformes.....	199
VII.8. Conclusions générales.....	202
 BIBLIOGRAPHIE.....	 203

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué sous la direction du professeur Marc Vuagnat, président de la Section des Sciences de la Terre, dans le département de Minéralogie de l'Université de Genève.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance et l'aide dont il m'a fait bénéficier et pour avoir consacré une partie de son temps précieux à la correction finale de mon texte.

Ma gratitude s'adresse tout spécialement au professeur Roger Lacroix, président de la Section de chimie et directeur du laboratoire de physico-chimie du solide de l'Université de Genève. Je n'oublierai pas la confiance qu'il m'a manifesté en m'acceptant dans son équipe et plus tard la compréhension et la gentillesse dont il a fait preuve à mon égard.

Le Dr. Wakker et le Dr. Siegrist ont mis à ma disposition leur appareil d'absorption atomique sans flamme et leur laboratoire avec une générosité dont je leur conserve une profonde reconnaissance. Je tiens à présenter tous mes remerciements au Dr. Wakker, fin connaisseur des métaux nobles, pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec lui, pour l'amitié et l'intérêt qu'il m'a témoignés et qui sont pour moi d'une valeur inestimable,

J'exprime mes vifs remerciements aux professeurs Haerdi et Delaloye qui, malgré leurs multiples occupations, ont lu mon manuscrit et y ont apporté des corrections ju-

dicieuses et ont bien voulu accepter, avec le professeur Vuagnat et le Dr. Wakker, de constituer le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Mlle Dr. Voldet qui a eu la gentillesse d'effectuer une toute première correction de mon texte en français.

Le professeur Stein m'a permis d'utiliser son appareil d'absorption atomique avec flamme. je l'en remercie sincèrement.

Je voudrais aussi remercier les professeurs Chessex et Jaffé pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux tout au long de mon travail.

Le personnel technique de notre section et tous mes amis n'ont pas ménagé leurs aides. Je les remercie pour les nombreux services aimablement rendus.

Enfin, je suis reconnaissant à ma famille qui m'a encouragé tout au long de mes études et à qui je dédie ce travail.

INTRODUCTION

La géochimie du Pt dans les roches ultramafiques a été étudiée par de nombreux auteurs depuis les travaux de LUNDE(1927), LUNDE et JOHNSON (1928) et GOLDSCHMIDT et PETERS (1932) (auteurs cités par CROCKET-1969). Parmi les études récentes, on peut citer les travaux des chercheurs russes consacrés à l'analyse du Pt dans les complexes ultramafiques zonés du type Oural et le travail de HAGEN (cité par CROCKET- 1969) rapportant les analyses de 77 échantillons dont 35 proviennent du complexe stratiforme du Bushveld.

A notre connaissance, il n'y a pas eu d'étude systématique sur la teneur en Pt des roches ultramafiques du type alpin à part quelques analyses dispersées dans la littérature géochimique.

Nous avons entrepris l'étude systématique de ce type de roches et d'une série de roches de l'Oural afin d'estimer l'abondance du Pt dans ces roches et de contribuer ainsi à une meilleure connaissance de la géochimie de cet élément.

L'utilisation des techniques modernes d'analyse montre que l'abondance du Pt est nettement plus faible que laisserait prévoir les résultats des divers auteurs, sur lesquels sont, en partie, basés les estimations actuelles.

Parmi les méthodes modernes, la spectrographie optique combinée avec des méthodes d'enrichissement est la plus employée pour l'analyse des traces de Pt dans les roches, mais elle est toujours plus concurrencée par la spectrométrie d'absorption atomique et l'activation neutronique.

En tenant compte de la précision, de la rapidité des opérations et de l'appareillage à notre disposition, nous avons choisi la spectrométrie d'absorption atomique.

A cause des teneurs de Pt extrêmement faibles dans les roches une étape de séparation et enrichissement est nécessaire avant le dosage.

C'est pourquoi une grande partie de ce travail a été consacré aux méthodes d'enrichissement du Pt, spécialement à l'étude théorique et pratique de l'extraction liquide-liquide des complexes du Pt avec deux dérivés de l'acide dithiocarbamique et au dosage, après extraction du Pt, dans la phase organique par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme.

Nous avons également étudié les possibilités de détermination du Pt en combinant les méthodes d'enrichissement - coupellation et coprécipitation - avec la technique d'absorption atomique sans flamme.

Finalement, nous avons dosé le Pt dans les roches au moyen de l'absorption atomique sans flamme après enrichissement par coupellation.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE CHIMIQUE.

1.1. INTRODUCTION.

Une analyse chimique ne peut être représentative que dans la mesure où l'échantillon analysé représente la matière analysée. Cela montre toute l'importance qu'il faut accorder à la question d'échantillonnage.

1.2. ECHANTILLONNAGE .

La quantité d'échantillon de roche à collecter dépend de l'homogénéité et de la granulométrie de la roche. LAFFITE (1953), SMALES et WAGER (1960) et JEFFERY (1970) donnent des tables exprimant la quantité d'échantillon de roche à prélever sur le terrain en fonction de sa granulométrie.

Nous avons effectué nos analyses sur des échantillons de roches fraîches de 1,5 à 3 kg recoltés par GULACAR (1973) et DUPARC (1920).

1.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS, CONCASSAGE ET BROYAGE.

INGAMELLS et coll. (1972) démontrent que les résultats anormaux souvent attribués à la méthode analytique peuvent provenir des erreurs de préparation de l'échantillon au laboratoire.

Pour la préparation des échantillons, nous avons utilisé le procédé suivant :

- a. Lavage de l'échantillon de roche à l'acétone et à l'eau bidistillée et séchage pendant 1 à 2 heures à 105° C.
- b. Prélèvement de 200 à 300 gr. de roche de chaque extrémité de l'échantillon et réduction à des grains de 1 à 2 cm. par concassage avec le marteau. Ces deux fractions sont ensuite mélangées.
- c. Concassage dans un mortier en acier dur par écrasement des grains au moyen d'une presse hydraulique de 8 tonnes de capacité. Cette opération est effectuée sur de petites portions qui, chaque fois, sont tamisées avec un tamis de maille carrée de 7 mm jusqu'à ce que tout le matériel soit passé.
- d. Les 200 à 300 gr de matériel ainsi obtenu sont écrasés à nouveau jusqu'à l'obtention des grains d'environ 1 à 2 mm.
- e. Tamisage à travers un tamis en nylon de 180 meshs. Le refus (grains de diamètre supérieur à 0,088 mm) est introduit dans un broyeur à anneaux en carbure de tungstène et broyé pendant 1 minute. On tamise et on continue l'opération jusqu'à ce qu'il reste environ 20 gr de poudre. Cette dernière fraction est broyée dans un broyeur en agathe contenant 3 billes jusqu'à ce que toute la poudre passe à travers le tamis de 180 meshs.

La poudre finale est homogénéisée et séchée à 105° C pendant 2 heures. Une homogénéisation est effectuée avant les prises pour l'analyse chimique.

CHAPITRE II

ETUDES SUR QUELQUES PROPRIETES IMPORTANTES DES N-DIBUTYL ET PYRROLIDINDITHIOCARBAMATES.

II.1. INTRODUCTION.

Depuis leur introduction par DELEPINE (1908), les dérivés de l'acide dithiocarbamique ont été largement utilisés en chimie analytique et il y a un grand nombre de publications sur les complexes métalliques de l'ion dithiocarbamate. Nous ne citerons ici que les études systématiques de BODE (1954) sur les diéthylthiocarbamates métalliques, de GLEU et SCHWAB (1950), d'HULANICKI (1967), de COUCOUVANIS (1970) sur les dithiocarbamates et leurs complexes métalliques.

Les dithiocarbamates forment des complexes avec un grand nombre d'éléments qui peuvent être groupés comme suit :

- a. Les éléments ayant les orbitales d partiellement remplies (éléments de transition),
- b. Les ions dont les orbitales d sont complètes mais ayant une faible charge positive,
- c. Les ions ayant un nombre d'électrons égal à $18 + 2$ sur la dernière couche.

Ainsi les dithiocarbamates forment des complexes avec des éléments ;

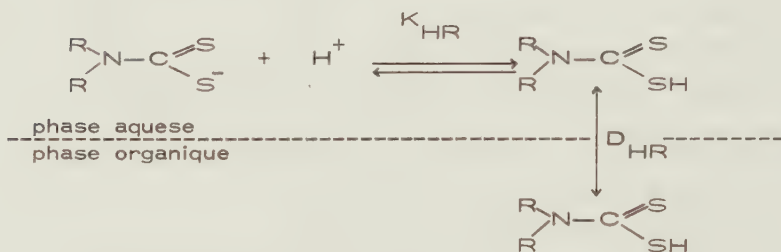
- allant du Ti au Se dans le tableau périodique (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se) sauf Ge.
- allant du Nb au Te (Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te) et du W au Bi (W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi).

Ce tableau montre la faible sélectivité des ligands dithiocarbamates. Par contre ils forment des complexes d'une grande stabilité dont certains sont même stables dans les acides concentrés.

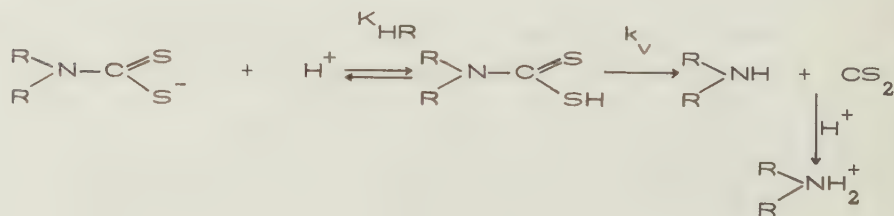
II.2. ETUDE THEORIQUE ET PRATIQUE DES N - DIBUTYL ET PYRROLIDINE DITHIOCARBAMATES DANS LE SYSTEME EAU - SOLVANT ORGANIQUE.

L'une des importantes propriétés des dithiocarbamates est leur instabilité en solution acide avec décomposition en sulfure de carbone et amine. On peut schématiser comme suit les réactions auxquelles l'ion dithiocarbamate participe :

1. Réactions principales : dissociation et la distribution de l'ion dithiocarbamate (HR) entre les deux phases.



2. Réactions secondaires en solution aqueuse : la décomposition de l'ion dithiocarbamate en solution aqueuse a été étudiée par plusieurs auteurs (BODE - 1954 a, ZUMAN - 1957, ASPILA - 1971 , 1973).

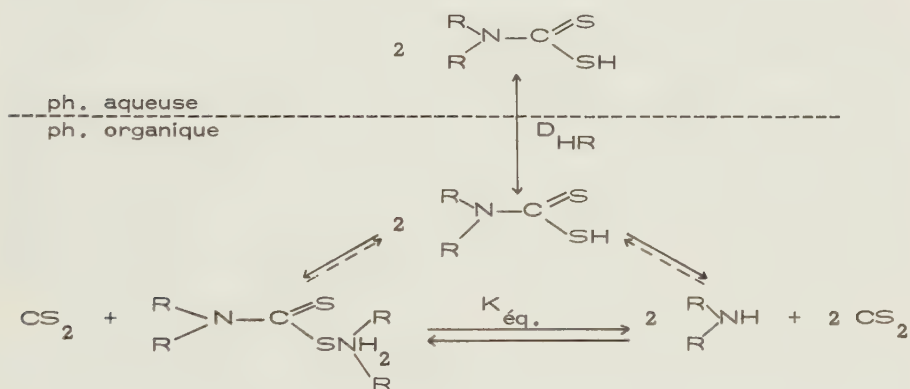


3. Réactions secondaires dans la phase organique : les dithiocarbamates sont solubles dans les solvants organiques où ils s'associent lorsqu'ils sont anhydres (UHLIN et AKERSTROM - 1971).

Ces auteurs ont étudié les degrés d'association des N - N - dialkyldithio-carbamates des métaux alcalins dans les solvants organiques et donnent les valeurs suivantes pour les n - dibutyldithiocarbamates (DDC) des métaux alcalins à 37°C.

Sel	Degré d'association dans le CHCl_3
K(DDC)	5,8 - 6
Rb(DDC)	4,8 - 4,9
Cs(DDC)	3,5 - 3,7

D'autre part GULACAR (1973) a démontré, pour l'ion diéthylthio-carbamate, l'existence des réactions suivantes :



Nous avons étudié ces 3 groupes de réactions et déterminé les constantes d'équilibres pour les dérivés pyrrolidine et n - dibutyldithiocarbamates. Ces études nous ont permis d'éliminer la réaction secondaire no. 3 et par la suite faire l'étude de la réaction secondaire no. 2.

II.3. DISSOCIATION DES DBA - DDC ET PA - PDC DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES (réaction secondaire no. 3).

Par souci de simplification nous utiliserons les abréviations suivantes :

HR : acide dithiocarbamique
ADDC : dibutyldithiocarbamate d'ammonium.
APDC : pyrrolidindithiocarbamate d'ammonium.
DBA- DDC : dibutyldithiocarbamate de dibutylammonium.
PA - PDC : pyrrolidindithiocarbamate de pyrrolidinammonium.

Nous avons établi les spectres d'absorption des sels ci- dessus dans l'eau et dans la phase organique et en avons calculé les coefficients d'absorption molaire (ϵ)

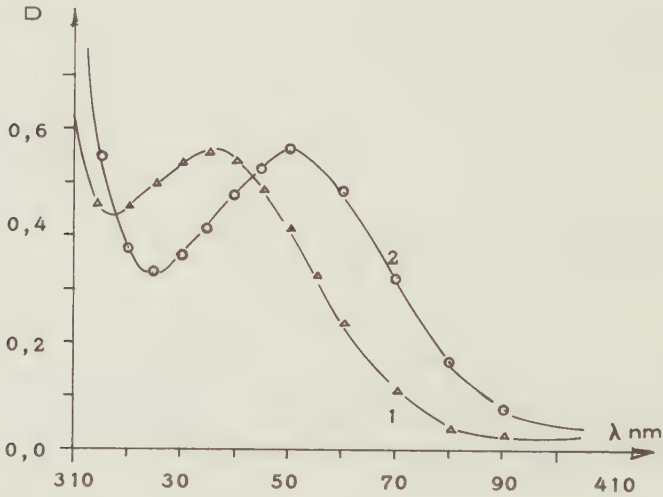


Fig.1. Spectres d'absorptions de APDC et ADDC en solution aqueuse (NaOH 0,1 N).

Spectre 1 : APDC

$\lambda_{\max} = 336 \text{ nm.}$

$\lambda_{\min} = 318 \text{ nm}$

$\epsilon_{336} = 55 \pm 2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$

Spectre 2 : ADDC

$\lambda_{\max} = 351 \text{ nm.}$

$\lambda_{\min} = 325 \text{ nm.}$

$\epsilon_{351} = 55 \pm 2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$

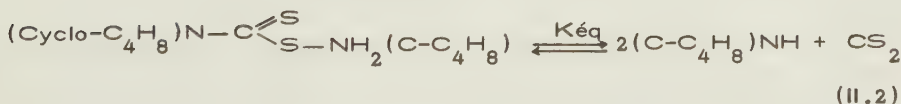
Nous avons établi les spectres d'absorption des PA-PDC et DBA-DDC dans le chloroforme. Dans ce solvant DBA-DDC se décompose selon les réactions indiquées plus haut (voir II,2 réaction 3). Toutefois comme nous allons le démontrer plus loin, la présence d'un excès de CS_2 empêche cette décomposition. Le spectre d'absorption de DBA-DDC ci-dessous a donc été fait en milieu CHCl_3 à 10% CS_2 . Ce spectre est évidemment différent de celui obtenu en milieu chloroformique exempt de CS_2 (voir fig. 2, 3, et 4).

Lorsque DBA-DDC est mis en solution chloroformique pure la densité optique mesurée à 351 nm diminue en fonction du temps, rapidement au début, jusqu'à atteindre une valeur fixe à l'équilibre. Tandis que pour PA-PDC traité de la même manière on n'observe pratiquement pas de variation de la densité optique à 340 nm. Ces observations nous montrent donc bien l'instabilité de DBA-DDC et la stabilité plus grande de PA-PDC pour les conditions étudiées. D'autre part si on met stoechiométriquement, CS_2 en présence de n-dibutylamine (DBA) ou de pyrrolidine (Py) en milieu chloroformique, on observe que les densités optiques mesurées respectivement à 351 nm et 340 nm augmentent au cours du temps jusqu'à ne plus varier. Ce qui suggère bien l'existence des équilibres suivants :

DBA-DDC



PA-PDC



Nous avons déterminé les constantes d'équilibres de ces deux réactions au moyen des expériences décrites ci-dessous.

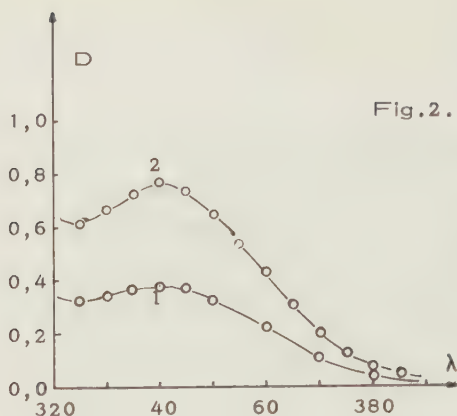


Fig. 2. Spectre d'absorption du PA-PDC dans CHCl_3 .

$$\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{min}} = 325 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{340} = 76 \pm 2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$1. (\text{PA-PDC}) = 0,5 \text{ M.}$$

$$2. \quad " = 1 \text{ M.}$$

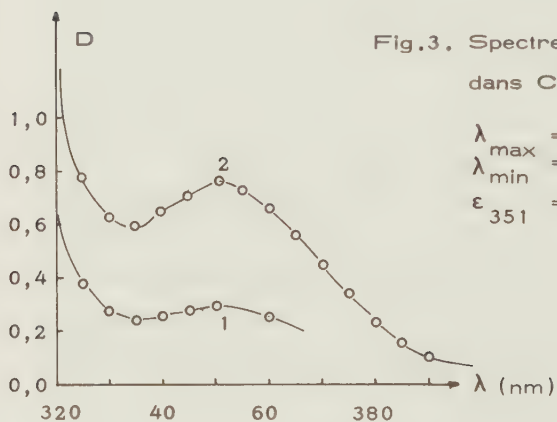


Fig. 3. Spectre d'absorption du DBA-DDC dans CHCl_3 (sans CS_2).

$$\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{min}} = 335 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{351} = 152 \pm 3 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$1. (\text{DBA-DDC}) = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$2. \quad " = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

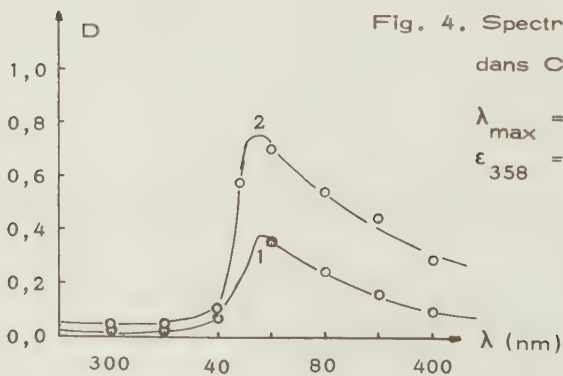


Fig. 4. Spectre d'absorption du DBA-DDC dans CHCl_3 (10% CS_2).

$$\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm.}$$

$$\epsilon_{358} = 152 \pm 3 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$1. (\text{DBA-DDC}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$2. \quad " = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

II.3.1. DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRES.

Pour déterminer K_{eq} des réactions (II.1) et (II.2) il faut connaître les concentrations de toutes les particules à l'équilibre. Aux longueurs d'ondes de maximum d'absorption, 351 nm et 340 nm respectivement, DBA, Py et CS_2 absorbent très faiblement. Donc les absorptions dues à CS_2 et à l'amine correspondante peuvent être négligées lors de la détermination de DBA-DDC et PA-PDC.

La décomposition du DBA-DDC étant rapide au début nous avons déterminé D_0 (densité optique au temps $t = 0$) en solution chloroformique à 10% CS_2 où il n'y a pas de décomposition. La moyenne de 5 mesures effectuées nous donne pour (DBA-DDC) = 5.10^{-3} M une valeur de $D_0 = 0,765 \pm 0,015$. En première approximation, en négligeant l'absorption due à CS_2 et DBA provenant de la dissociation, nous pouvons établir les équations suivantes :

$$(\text{DBA-DDC})_{\text{eq}} = \frac{D_{\text{eq}}}{D_0} \cdot (\text{DBA-DDC})_0$$

$$(\text{CS}_2)_{\text{eq}} = (\text{DBA-DDC})_0 - (\text{DBA-DDC})_{\text{eq}}$$

$$(\text{DBA})_{\text{eq}} = 2 \cdot (\text{CS}_2)_{\text{eq}}$$

Les mesures de D_{eq} et D_0 nous permettent de calculer les concentrations des particules à l'équilibre. En effet à partir des concentrations de CS_2 et DBA trouvées nous pouvons calculer l'absorption due à ces deux particules et ainsi faire une correction sur la valeur de D_{eq} par approximation successive. On obtient à $24 \pm 1^\circ\text{C}$, à l'équilibre ;

$$(\text{DBA-DDC})_{\text{eq}} = 1,615.10^{-3} \text{ M}$$

$$(\text{CS}_2)_{\text{eq}} = 3,385.10^{-3} \text{ M}$$

$$(\text{DBA})_{\text{eq}} = 6,77.10^{-3} \text{ M},$$

et $K_{\text{eq}} = 10^{4,03 \pm 0,08}$

Nous avons fait les mêmes expériences avec $(ADDC) = 10^{-2} M$ en solution chloroformique et obtenu la valeur suivante :

$$K_{eq} = 10^{4,12 \pm 0,08} \quad \text{à } 24 \pm 1^\circ C.$$

Ces deux constantes sont pratiquement égales, ce qui confirme l'hypothèse de l'association dans la phase organique.

Pour le dérivé PA-PDC nous avons déterminé la constante d'équilibre par le procédé inverse qui consiste à suivre la formation du réactif (parce que la réaction de dissociation est lente) en partant des quantités stoechiométrique de CS_2 et Py, selon la réaction :



Nous avons déterminé la constante d'équilibre, K_{eq} , de cette réaction par le procédé expérimental suivant :

On prépare une solution chloroformique de $(CS_2) = 5.10^{-3} M$ et $(Py) = 10^{-2} M$. La densité optique de ce mélange, mesurée contre le solvant pur, augmente rapidement pour atteindre une valeur limite à l'équilibre. En faisant la même expérience avec une solution de $(CS_2) = 5.10^{-3} M$ et $(Py) = 1 M$ la densité optique mesurée nous donne l'absorption du $(PA-PDC) = 5.10^{-3} M$, la réaction étant quantitativement déplacée du côté de la formation du réactif. Voici la moyenne de 5 mesures ainsi effectuées.

$D_{eq} = 0,340$	$(PA-PDC)_{eq} = 4,36.10^{-3} M$
$D_o = 0,390$	$(CS_2)_{eq} = 0,64.10^{-3} M$
$T = 24 \pm 1^\circ C$	$(Py)_{eq} = 1,28.10^{-3} M.$

En mettant les valeurs obtenues dans l'équation de K_{eq} on trouve ;

$$K_{eq} = 10^{6,62 \pm 0,13}$$

L'absorption due à CS_2 et Py formés par la dissociation est négligeable étant donné leur faible concentration.

Ces études nous permettent de conclure :

a) Pour $(\text{PA-PDC}) > 10^{-3} \text{ M}$ dans la phase chloroformique la dissociation est très faible et peut être négligée.

b) Pour les dérivés ADDC et DBA-DDC on peut tenir compte de la dissociation dans la phase chloroformique en introduisant les coefficients α en fonction de la concentration totale des réactifs dans CHCl_3 . Ainsi nous avons :

$$\alpha_{\text{DBA-DDC}} = \frac{(\text{DBA-DDC})_{\text{tot}}}{(\text{DBA-DDC})_{\text{éq}}} \quad \alpha_{\text{ADDC}} = \frac{(\text{ADDC})_{\text{tot}}}{(\text{ADDC})_{\text{éq}}}$$

Nous avons déterminé expérimentalement les coefficients α en fonction de la concentration total en déterminant les concentrations des réactifs à l'équilibre, pour diverses concentrations de réactifs.

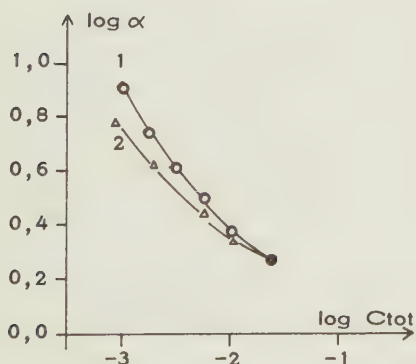


Fig.5. Variation du $\log \alpha$ en fonction du $\log C_{\text{tot}}$, à $24 \pm 1^\circ \text{C}$.

1. ADDC dans CHCl_3
2. DBA-DDC dans ".

Les coefficients α pour les deux composés sont environ égaux à 1 pour une concentration totale de 10^{-3} M si la concentration (DBA) = 0,1 M ou $(\text{CS}_2) = 1 \text{ M}$.

On peut donc dire qu'en mettant du CS_2 ou de la DBA en concentration plus grande que 1 M ou 0,1 M respectivement les réactions de décompositions sont éliminées dans la phase organique. Il est préférable de mettre CS_2 en excès plutôt que l'amine car soit DBA, soit Py sont des bases fortes et peuvent passer en solution aqueuse après protonation, tandis que CS_2 étant très soluble dans le chloroforme et peu soluble dans l'eau restera dans la phase organique. Nous donnons ci-dessous les valeurs de pK_{ab} des amines et la solubilité de CS_2 , valeurs tirées de " Handbook of Chemistry and Physics " - 1972-73.

DBA	$pK_{ab} = 10,77$
Py	$pK_{ab} = 11,27$
CS_2	$s = 0,22 \text{ gr/100 ml d'eau à } 22^\circ \text{ C.}$

II.4. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES COMPLEXANTS EN MILIEUX AQUEUX (réaction secondaire 2).

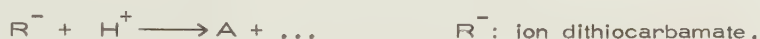
La plupart des dérivés de l'ion dithiocarbamates sont stables en solution alcaline ou faiblement acide. Différents auteurs (BODE- 1954, ZAHRADNIK-ZUMAN-1959, ASPILA et coll. 1969 a, 1969b, 1973) ont étudié la décomposition de plusieurs dérivés de cet ion, entre autres ceux de la pyrrolidine et du n-dibutyldithiocarbamate. La réaction de décomposition proposée par divers auteurs est la suivante :



La vitesse de la réaction globale est déterminée par la vitesse de décomposition de l'ion dipolaire selon le schéma présenté. La vitesse de décomposition dépend du pH pour des valeurs pas trop faibles de celui-ci. En effet à $\text{pH} < 2$ une vitesse limite de décomposition est atteinte.

II.4.1. CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DANS L'EAU ET DETERMINATION DES CONSTANTES.

Les auteurs, cités plus haut, ayant étudié la cinétique de décomposition par des méthodes polarographique et spectrophotométrique concluent que cette réaction est du premier ordre (T et P = constante). Soit la réaction de décomposition :



Sa vitesse est réaction est donnée par :

$$v = - \frac{d(R^-)}{dt} = - \frac{d(H^+)}{dt} = k_v (R^-)^n (H^+)^m \quad (II.3)$$

où k_v = constante de vitesse de décomposition,
 n = ordre de réaction par rapport à R^- ,
 m = " " " " " " à H^+ .

A pH constant, $k_v (H^+) = ct = k_{ap}$.

Où k_{ap} = constante de vitesse apparente.

L'équation (II,3) devient :

$$v = - \frac{d(R^-)}{dt} = k_{ap} \cdot (R^-)^n$$

Après intégration ($n = 1$)

$$\text{Log } \frac{(R^-)_0}{(R^-)_t} = 0,434 \cdot k_{ap} \cdot t \quad (II.4)$$

où $(R^-)_0$ = concentration de (R^-) au temps $t = 0$,
 $(R^-)_t$ = " " " " " " t .

Les expériences effectuées montrent que la variation de (R^-) en fonction du temps, à pH constant, est une réaction de premier ordre. Nous avons déterminé k_{ap} en fonction du pH au moyen des complexes cuivriques de n-dibutyl et pyrrolidindithiocarbamates.

ASPILA et coll. (1969) ont déterminé cette même constante, à 25° C, par spectrophotométrie à 275 nm, en mesurant directement l'absorption des réactifs.

Mode opératoire :

On prépare environ 100 ml des solutions (ADDC) = $2 \cdot 10^{-3}$ M et (APDC) = $2 \cdot 10^{-3}$ M dans des solutions tampon de pH désiré. On prélève de celles-ci 1 ml au temps $t = t_0$ que l'on ajoute à 9 ml d'une solution d'acétate de cuivre(II) 10^{-2} M placée dans une ampoule à robinet. Le complexe cuivrique est extrait avec 10 ml de chloroforme. Après séparation la phase organique est filtrée dans des cuves colorimétrique de 1 cm d'épaisseur et la densité optique mesurée ($D = D_0$ pour $t = t_0$). En faisant les mêmes opérations à divers temps nous obtenons D_t en fonction du temps.

Soit le rapport :

$$\frac{D_0}{D_t} = \frac{(R^-)_0}{(R^-)_t}$$

En appliquant l'équation (II.4),

$$\text{Log } \frac{D_0}{D_t} = \text{Log } \frac{(R^-)_0}{(R^-)_t} = 0,434 \cdot k_{ap} \cdot t$$

L'équation ci-dessus est celle d'une droite dont la pente est égale à $0,434 \cdot k_{ap}$. Nous donnons dans les tableaux (I et II) les valeurs de k_{ap} obtenues par cette méthode et celles obtenues par ASPILA et coll. (1969) exprimées en sec^{-1} que nous avons transformées en min^{-1} pour faciliter la comparaison. A partir des valeurs de k_{ap} on peut calculer le temps de demi-durée de décomposition ($T_{1/2}$) au moyen de l'équation suivante :

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{k_{ap}}$$

Les valeurs de $T_{1/2}$ sont données dans les mêmes tableaux.

TABLEAU I

CONSTANTES APPARENTES DE VITESSE DE
DECOMPOSITION DU PDC EN FONCTION DU pH.

<u>a</u>				<u>b</u>			
<u>pH</u>	<u>T_{1/2}</u>	<u>log k_{ap}</u> (min ⁻¹)	<u>log k_v</u> (mole/l.min)	<u>pH</u>	<u>T_{1/2}</u>	<u>log k_{ap}</u>	<u>log k_v</u>
1,0	32,4 ⁱ	-1,67		1,0	34,7 ⁱ	-1,7	
1,8	33,2 ⁱ	-1,68		2,0	"	"	
2,2	36,4 ⁱ	-1,72		2,5	39,0 ⁱ	-1,75	
2,6	44,8 ⁱ	-1,81		3,0	49,0 ⁱ	-1,85	
3,0	59,0 ⁱ	-1,93		3,5	98,0 ⁱ	-2,15	
3,4	1,5h	-2,12		4,0	3,3h	-2,46	1,54
3,8	2 h	-2,25		4,6	11,5h	-3,0	1,60
4,2	1,7h	-2,17		5,0	32,5h	-3,45	1,65
4,6	11,8h	-3,01	1,59	5,5	4 j	-3,92	1,58
5,0	28,4h	-3,4	1,60	6,0	10,8j	-4,35	1,65
5,4	3 j	-3,8	1,60				
5,8	7,6j	-4,2	1,60				
6,0	18,3j	-4,58	1,60				
<u>log k_v</u> 1,60				<u>log k_v</u> 1,62			

TABLEAU II

CONSTANTES APPARENTES DE VITESSE DE
DECOMPOSITION DU DDC EN FONCTION DU pH.

<u>a</u>				<u>b</u>			
pH	T _{1/2}	log k _{ap}	log k _v	pH	T _{1/2}	log k _{ap}	log k _v
1,0	12,2"	0,54		1,0	46,5"	-0,05	
1,4	"	"		1,8	"	"	
1,8	"	"		2,6	52,2"	-0,12	
2,2	12,3"	0,53		3,0	66,8"	-0,19	
2,6	12,9"	0,51		3,4	82,9"	-0,30	
3,0	14,8"	0,45		3,8	1,9'	-0,40	
3,4	18,6"	0,35		4,2	2,8'	-0,60	
3,8	26,9"	0,07		4,6	5,8'	-0,92	
4,2	47,9"	-0,06		5,0	9,1'	-1,12	
4,6	1,8'	-0,41		5,6	30,9'	-1,65	3,95
5,0	4,5'	-0,81	4,19	6,0	77,7'	-2,05	3,95
5,4	11,2'	-1,21	4,21	6,5	4,1h	-2,55	3,95
log k _v 4,20				log k _v 3,95			

a) D'après ASPILA et coll. (1969), à 25°C.

b) Nos valeurs, 24 ± 1°C pour PDC et 20°C pour DDC.

Nous avons représenté sous forme de diagramme $\log k_{ap} = f(\text{pH})$; la courbe obtenue (appelée profil de décomposition) permet de calculer la constante de stabilité de l'acide dithiocarbamique.

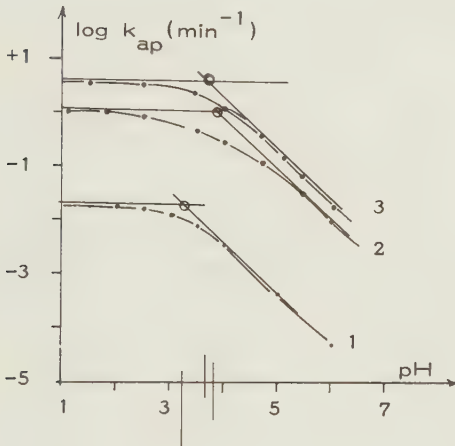


Fig.6. Profil de décomposition de PDC et DDC, $\log k_{ap} = f(\text{pH})$.

1. PDC à $24 \pm 1^\circ\text{C}$
2. DDC à $20 \pm 1^\circ\text{C}$
3. " à 25°C

Dans la fig.6 les pH correspondants à l'intersection des tangentes aux profils de décomposition sont égales aux logarithmes des constantes de stabilité de l'acide dithiocarbamique correspondant comme nous allons le montrer par la suite.

Le tableau III et la fig.7 représentent $\log T_{1/2}$ en fonction du pH pour PDC et DDC.

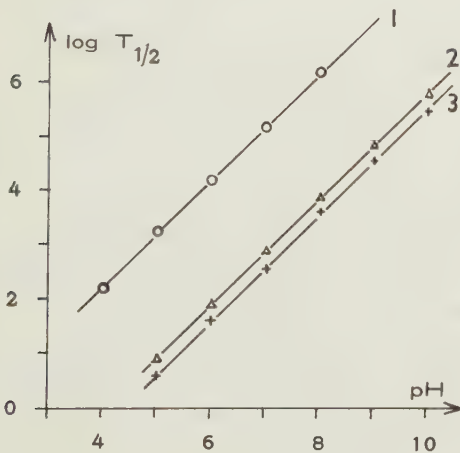


Fig.7. Variation du $\log T_{1/2}$ en fonction du pH.

1. PDC à 25°C ,
2. DDC à 20°C ,
3. " à 25°C .

TABLEAU III

LOG $T_{1/2}$ EN FONCTION DU pH POUR PDC ET DDC

<u>pH</u>	<u>PDC</u>	<u>DDC</u> à 20°C	<u>DDC</u> à 25°C
	log $T_{1/2}$ (min)	log $T_{1/2}$	log $T_{1/2}$
3	1,77	-	-
4	2,29	-	-
5	3,24	0,65	0,92
6	4,24	1,65	1,89
7	5,25	2,65	2,89
8	6,24	3,65	3,89
9	-	4,65	4,89
10	-	5,65	5,89

A partir des valeurs de k_{ap} déterminées à 25°C et à 20°C respectivement il est possible de calculer l'énergie d'activation, E_a , pour le dérivé DDC au moyen de l'équation d'Arrhénius.

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (II.5)$$

Où k_v = constante de vitesse (mole.l⁻¹.min⁻¹),

T = température absolue (°K),

$R = 1,9872 \cdot 10^{-3}$ kcal.mole⁻¹.degré⁻¹, constante des gaz parfaits,

E_a = énergie d'activation (Kcal.mole⁻¹).

L'intégration de l'équation (II.5) nous donne :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (II.6)$$

k_2 = constante de vitesse à la température T_2 .

k_1 = " " " " " " " T_1 .

La connaissance de k_2 et k_1 aux températures T_2 et T_1 permet, au moyen de l'équation (II.6), de calculer E_a . Pour DDC nous avons déterminé k_1 à 20°C et ASPILA à 25°C. Au moyen de ces deux valeurs nous calculons E_a par les équations suivantes :

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

$$E_a = 20,0 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

En faisant l'hypothèse selon laquelle E_a ne varie pas avec la température, ce qui est vrai pour un faible intervalle de température, l'intégration de l'équation (II.5) donne :

$$\log k = - \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \times \frac{1}{T} + C$$

C = constante d'intégration qui est égale au facteur de fréquence (exprime la fréquence des collisions dans la théorie sur la cinétique des réactions.)

En considérant E_a calculée précédemment on peut trouver la valeur de C qui est égale à 18,86 (à 25°C).

Nous avons calculé C pour PDC, de la même manière, à 25°C, au moyen des valeurs numériques suivantes :

$$E_a = 23,18 \text{ Kcal.mole}^{-1}, \text{ ASPILA (1973).}$$

$$\log k_v = 1,66 \text{ mole.litre}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

Dans ce cas;

$$C = 15,59$$

La connaissance des énergies d'activation et des facteurs de fréquence permet de tracer le diagramme $\log k_v = f(T^{-1})$ qui est une droite et d'obtenir la valeur de la constante de vitesse pour différentes T sans faire les expériences pour chaque T (fig.8).

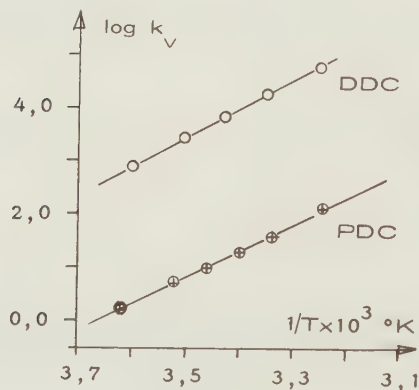


Fig.8. Variation du $\log k_v$ en fonction de $1/T$ pour PDC et DDC.

La fig.8 nous montre l'influence de la température sur la constante de vitesse de décomposition.

Comme nous l'avons dit plus haut les profils de décomposition nous ont permis de calculer les constantes de stabilité, K_{HR} , des deux composés. Considérons l'équation de décomposition;



$$K_{HR} = \frac{(HR)}{(R^-)(H^+)} \quad \text{constante de stabilité} \quad (II.7)$$

On exprime la vitesse de décomposition par l'équation suivante :

$$v = \frac{d(A)}{dt} = - \frac{d(R)_{\text{tot}}}{dt} = - \frac{d[(R^-) + (H^+)]}{dt} = k_v \cdot (HR)$$

$$k_v \cdot (HR) = k_{ap} \cdot (R^-) + (HR)$$

En mettant la valeur de (R^-) , tirée de l'équation (II.7), dans l'équation ci-dessus, on aura :

$$k_{ap} = k_v \frac{1}{1 + (H^+)^{-1} \cdot K_{HR}^{-1}} = k_v \frac{(H^+) \cdot K_{HR}}{1 + (H^+) K_{HR}} \quad (II.8)$$

En considérant l'équation (II.8) on peut envisager 3 cas :

$$1. (H^+) \gg K_{HR}^{-1} \text{ ou } pH < \log K_{HR} \quad \text{alors : } k_{ap} = k_v$$

$$2. (H^+) \cong K_{HR}^{-1} \text{ ou } pH \cong \log K_{HR} \quad k_{ap} = k_v \frac{(H^+) K_{HR}}{1 + (H^+) K_{HR}}$$

$$. \text{ Si } (H^+) = K_{HR} \quad pH = \log K_{HR} \quad k_{ap} = \frac{k_v}{2}$$

$$3. (H^+) \ll K_{HR}^{-1} \quad pH > \log K_{HR} \quad k_{ap} = k_v (H^+) K_{HR}$$

Cas 1 : La vitesse limite de décomposition est atteinte et la constante de vitesse ne dépend pas du pH.

Cas 2 : La valeur de pH pour laquelle $k_{ap} = \frac{k_v}{2}$ nous donne $\log K_{HR}$ qui est obtenu par l'intersection des tangentes à la partie de la courbe correspondant au cas 1 et 3. Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes :

$$\log K_{HR} = 3,2 \quad \text{pour PDC, à } 25^\circ\text{C.}$$

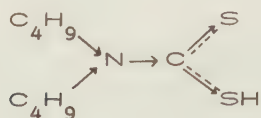
$$\log K_{HR} = 3,65 \quad \text{" DDC, à } 25^\circ\text{C.}$$

$$\log K_{HR} = 3,95 \quad \text{" DDC, à } 20^\circ\text{C.}$$

Cas 3 : k_{ap} est une fonction linéaire du pH.

Interprétation : Ces valeurs nous montrent que DDCH est un acide plus faible que PDCH. Ce qui peut s'expliquer par l'effet inductif plus

grand des groupements butyl qui, en augmentant la densité électronique sur les atomes de S, rendent plus difficile le départ de l'hydrogène fixé sur l'atome de S :



Les autres facteurs influençant l'ionisation sont ΔH° et ΔS° qui peuvent être calculés en connaissant l'effet de la température sur K_{HR} . Comme nous ne possédons que deux valeurs de K_{HR} pour DDC, à 20°C et 25°C respectivement, nous avons calculé ΔH° , chaleur de formation, pour ce dérivé (sous réserve).

L'équation donnant la variation de la constante de stabilité en fonction de la température T est la suivante :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{II.9})$$

où K = constante d'équilibre = K_{HR}^{-1} .

T = température absolue en $^\circ\text{K}$.

ΔH° = chaleur de formation en Kcal.mole^{-1} .

En supposant ΔH° indépendant de T (dans l'intervalle considéré) l'intégration de l'équation (II.9) donne;

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Sachant que $\log K_2 = -3,65$ (à 25°C) et $\log K_1 = -3,95$ (à 20°C) on obtient :

$$\Delta H^\circ = 24,0 \text{ Kcal . mole}^{-1}.$$

De même que k_v on peut représenter $pK = \log K_{HR}$ en fonction de $1/T$. Ce qui nous donne une droite dont la pente est égale à $\Delta H^0/2,303R$. Cette droite permettra ensuite de calculer K_{HR} à différents T . Nous n'avons pas fait d'autres déterminations, toutefois en nous basant sur ces deux points la droite $\log K_{HR} = f(1/T)$ permet de se faire une idée de l'influence de T sur la stabilité du réactif (fig.9).

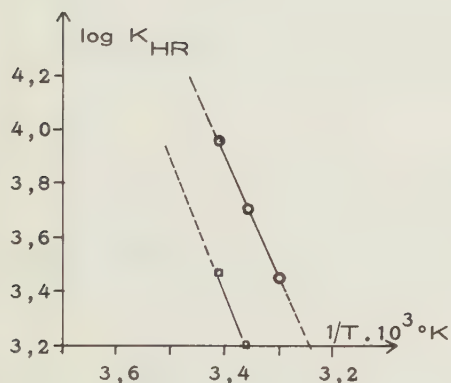


Fig.9. Variation du $\log K_{HR}$ en fonction de $1/T$.

1. PDC

2. DDC

L'influence de T sur K_{HR} est donc très importante. Par exemple pour DDC à $15^\circ C$ K_{HR} est environ dix fois plus grand qu'à $25^\circ C$.

Nous avons également déterminé K_{HR} pour PDC et DDC à $20^\circ C$ par une méthode plus simple (mais moins précise que le profil de décomposition). Pour (APDC) et (ADDC) $> 10^{-2} M$ on montre que (LIKUSSAR et BOLTZ - 1971) :

$$\log K_{HR} = \log K_{NH_3} + 2 \text{ pH} - 14 \quad (II.10)$$

En connaissant $\log K_{NH_3}$ pour une force ionique donné la mesure du pH des solutions APDC et ADDC pour des concentrations $> 10^{-2} M$ permet, en appliquant l'équation (II.10), de calculer K_{HR} . Nous donnons les valeurs obtenues par nous et celles données pour APDC par LIKUSSAR et BOLTZ (1971) dans le tableau IV.

TABLEAU IV

LES VALEURS UTILISEES POUR L'ESTIMATION DES K_{HR} DES DERIVES PDC ET DDC (à 20°C)

	(RNH ₄) M	pH	(a) log K _{NH₃}	(b) log K _{HR}	(c) -log f	(d) log K _{HR}
APDC *	0,1	6,22	4,65	3,09	0,12	3,09
APDC	0,1	6,4	4,65	3,45	0,12	3,45
ADDC	0,01	6,7	4,7	4,10	0,05	4,05

* D'après LIKUSSAR et BOLTZ (1971).

- a) Constantes de stabilité de NH₄OH données par RINGBOM (1967) pour les forces ioniques correspondant aux concentrations des réactifs.
- b) Valeurs de K_{HR} calculées au moyen de l'équation (II.10).
- c) Variation du coefficient d'activité pour les forces ioniques utilisées.
- d) Valeurs de K_{HR} corrigées pour une force ionique $\mu = 0,1$ en appliquant le coefficient d'activité.

Comme on peut le voir (tableau IV) la valeur de K_{HR} ainsi trouvée est en bon accord avec celle trouvée précédemment à la même T pour DDC. La valeur de K_{HR} à 20°C pour PDC et celle trouvée précédemment à 24°C par le profil de décomposition (fig.6) nous permettent de calculer ΔH^0 de ce composé comme dans le cas de DDC.

Nous obtenons ainsi pour ΔH^0 ;

$$\Delta H^0 = 24,92 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

La variation de log K_{HR} en fonction de $1/T$ est représentée sur la fig.9. Ce diagramme nous montre que K_{HR} de PDC est encore plus sensible à la T que K_{HR} de DDC.

II.5. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES COMPLEXANTS DANS UN SYSTEME D'EXTRACTION EN EQUILIBRE,

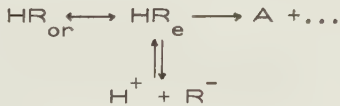
$$V_{or} = V_{aq}$$

Nous avons étudié la décomposition des ions PDC et DDC dans un système de deux phases en équilibre ($V_{or} = V_{aq}$) et déterminé les constantes de vitesse de décomposition.

II.5.1. CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DES COMPLEXANTS DANS UN SYSTEME D'EXTRACTION EN EQUILIBRE,

II.5.1.1. THEORIE.

Nous avons vu précédemment (chapitre II.2) les réactions auxquelles les réactifs participaient. On peut les schématiser comme suit;



Le coefficient de partage de HR entre les deux phases est donné par l'équation :

$$D_{HR} = (\text{HR})_{or} / (\text{HR})_e \quad (\text{II.11})$$

Posons:

$$(\text{R})_{tot} = (\text{HR})_{or} + (\text{HR})_e + (\text{R}^-) \quad (\text{II.12})$$

$$v = \frac{d(\text{A})}{dt} = k_v (\text{HR})_e = - \frac{d(\text{R})_{tot}}{dt}$$

De (II.11) et (II.12) on obtient :

$$(\text{HR})_e = \frac{(\text{R})_{tot}}{1 + D_{HR} + (\text{H}^+)^1 K_{HR}^{-1}}$$

$$(HR)_{or} = \frac{(R)_{tot}}{1 + D_{HR}^{-1} + D_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1} \cdot K_{HR}^{-1}}$$

d'où

$$\begin{aligned} d(R)_{tot} &= (1 + D_{HR}^{-1} + D_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1} \cdot K_{HR}^{-1}) \cdot d(HR)_{or} \\ &= (1 + D_{HR}^{-1} + (H^+)^{-1} \cdot K_{HR}^{-1}) \cdot d(HR)_e \end{aligned}$$

$$\frac{-d(R)_{tot}}{dt} = \frac{k_v}{1 + D_{HR}^{-1} + K_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}} (R)_{tot} \quad (II.13)$$

et

$$\frac{-d(HR)_{or}}{dt} = \frac{k_v}{1 + D_{HR}^{-1} + K_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}} (HR)_{or} \quad (II.14)$$

car

$$\frac{-d(R)_{tot}}{dt} = k_v (HR)_e = k_v (HR)_{or} \cdot D_{HR}^{-1}$$

Soit k_{ap}^{or} = constante de vitesse apparente de décomposition dans un système d'extraction (temps⁻¹). Alors :

$$k_{ap}^{or} = \frac{k_v}{1 + D_{HR}^{-1} + K_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}} \quad (II.15)$$

De (II.13) et (II.14)

$$\frac{-d(R)_{tot}}{dt} = k_{ap}^{or} \cdot (R)_{tot} \quad \begin{array}{l} \text{Vitesse de décomposition dans} \\ \text{le système d'extraction. (II.16)} \end{array}$$

$$\frac{-d(HR)_{or}}{dt} = k_{ap}^{or} \cdot (HR)_{or} \quad \begin{array}{l} \text{Vitesse de décomposition dans} \\ \text{la phase organique. (II.17)} \end{array}$$

L'intégration des équations (II.16) et (II.17) donne;

$$\log \frac{(R)_{\text{tot}, t=0}}{(R)_{\text{tot}, t=t_1}} = 0,434 \cdot k_{\text{ap}}^{\text{or}} \cdot t_1 = \log \frac{(HR)_{\text{or}, t=0}}{(HR)_{\text{or}, t=t_1}} \quad (\text{II.18})$$

Considérons l'équation (II.15); ici comme dans le cas de la décomposition dans l'eau trois possibilités peuvent être envisagées en supposant que $D_{\text{HR}} \gg 1$, ce qui est le cas pour les dérivés PDC et DDC.

1. Si $(H^+) \gg D_{\text{HR}}^{-1} \cdot K_{\text{HR}}^{-1}$ ou $\text{pH} < \text{pH}_{1/2}$ $k_{\text{ap}}^{\text{or}} = k_v \cdot D_{\text{HR}}^{-1} = K_v^{\text{or}}$
2. $(H^+) \approx D_{\text{HR}}^{-1} \cdot K_{\text{HR}}^{-1}$ ou $\text{pH} \approx \text{pH}_{1/2}$ $k_{\text{ap}}^{\text{or}} = \frac{k_v}{D_{\text{HR}} + K_{\text{HR}}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}}$
3. $(H^+) \ll D_{\text{HR}}^{-1} \cdot K_{\text{HR}}^{-1}$ ou $\text{pH} > \text{pH}_{1/2}$ $k_{\text{ap}}^{\text{or}} = \frac{k_v}{K_{\text{HR}}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}}$

A $\text{pH}_{1/2}$ le réactif est également distribué dans les deux phases. Au moyen des équations (II.15) et (II.18) on peut déterminer $k_{\text{ap}}^{\text{or}}$ et tracer le profil de décomposition dans le système d'extraction en étudiant $k_{\text{ap}}^{\text{or}} = f(\text{pH})$. A partir de ce profil de décomposition on détermine le $\text{pH}_{1/2}$ qui est donné par l'abscisse du point d'intersection de deux droites dont les équations sont déjà connues (cas 1 et 3). Mais les expériences effectuées ont montré la faible décomposition des réactifs dans le système d'extraction qui introduit une plus grande incertitude dans la détermination des concentrations. De ce fait nous avons préféré déterminer d'abord D_{HR} par une autre méthode et en connaissant K_{HR} calculer $k_{\text{ap}}^{\text{or}}$ au moyen de l'équation (II.15).

II.5.2. DISTRIBUTION DES COMPLEXANTS ENTRE DEUX PHASES EN EQUILIBRE ($V_{\text{aq}} = V_{\text{or}}$).

II.5.2.1. THEORIE.

Nous écrivons les équations qui régissent le partage des réactifs dans les deux phases.

$$D_{HR} = (HR)_{or} \cdot (HR)_e^{-1} \quad (II.19)$$

et
$$D_{tot} = \frac{\text{concentration totale du réactif dans la phase organique}}{\text{concentration totale du réactif dans la phase aqueuse}}$$

$$D_{tot} = \frac{(HR)_{or}}{(HR)_e + (R^-)} = \frac{(HR)_{or}}{(R^-)} \quad \text{car } (HR)_e \ll (R^-) \quad (II.20)$$

D_{tot} est facilement déterminable expérimentalement. En tirant (R^-) et $(HR)_{or}$ des équations (II.19) et (II.20) et remplaçant dans l'expression de K_{HR} nous aurons :

$$K_{HR} = \frac{D_{tot}}{D_{HR} \cdot (H^+)}$$

et
$$pH = \log K_{HR} + \log D_{HR} - \log D_{tot} \quad (II.21)$$

Lorsque $D_{tot} = 1$, c'est à dire lorsque le réactif est également distribué dans les deux phases, $pH = pH_{1/2}$.

$$pH_{1/2} = \log K_{HR} + \log D_{HR} = pH + \log D_{tot} \quad (II.22)$$

L'équation (II.22) nous permet de déterminer expérimentalement $pH_{1/2}$, par conséquent D_{HR} ; K_{HR} étant déjà connue, en suivant la distribution du réactif dans les deux phases en fonction du pH.

II.5.2.2. DETERMINATION DE $pH_{1/2}$, D_{HR} DE PDC ET DDC DANS LES SYSTEMES EAU-CHLOROFORME ET EAU-METHYLISOBUTYLCETONE (MIBC).

Pour ces déterminations nous procédons comme suit :

- Dissoudre quelques milligrammes de PA-PDC ou DBA-DDC dans 100 ml de solvant organique contenant 10% de CS_2 (solution I),
- Prélever 10 ml de solution I et les introduire dans une ampoule à robinet de 50 ml. Ajouter 10 ml de solution tampon de pH désiré.

Agiter 10 minutes. Prélever ensuite 2 ml de chaque phase et introduire la phase organique dans le système 8 ml solvant à 10% CS_2 + 10 ml Cu^{2+} , et la phase aqueuse dans le système 8 ml Cu^{2+} et 10 ml solvant à 10% CS_2 . Ainsi on l'égalité $V_{\text{aq}} = V_{\text{or}}$. Agiter cinq minutes et filtrer les phases organiques avant de mesurer les densités optiques à 436 nm, comme complexes cuivrique, contre le solvant à 10% CS_2 . Nous obtenons

$$D_{\text{tot}} = \frac{(\text{HR})_{\text{or}}}{(\text{R}^-)} = \frac{D_{\text{or}}}{D_{\text{aq}}}$$

La fonction $\log D_{\text{tot}} = f(\text{pH})$ est une droite (II.21). Nous avons déterminé D_{tot} pour divers pH et obtenu les droites représentées dans le diagramme suivant (fig.10). Le pH est celui de la phase aqueuse après agitation.

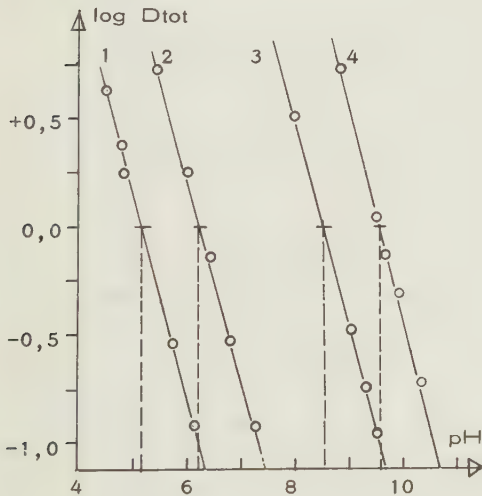


Fig.10. Variation de $\log D_{\text{tot}}$ en fonction du pH (à 25°C).

- | | | | |
|----|-----|-----------------|----------------------|
| 1. | PDC | dans le système | eau-MIBC |
| 2. | " | " | " |
| | | | eau- CHCl_3 |
| 3. | DDC | " | " |
| | | | eau-MIBC |
| 4. | " | " | " |
| | | | eau- CHCl_3 |

Le tableau V résume les résultats obtenus ainsi que ceux trouvés dans la littérature concernant les deux réactifs et les systèmes en question. Les valeurs de D_{tot} , obtenues lors de la distribution des réactifs dans les systèmes eau-solvant sont représentées dans le tableau VI et VII respectivement pour PDC et DDC.

TABLEAU V

DISTRIBUTION DE PDC ET DDC DANS LE SYSTEME
EAU-SOLVANT (à 25°C), VALEURS DE $pH_{1/2}$ et $\log D_{HR}$.

Système	<u>PDC</u>				<u>DDC</u>			
	$pH_{1/2}$		$\log D_{HR}$		$pH_{1/2}$		$\log D_{HR}$	
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
Eau- $CHCl_3$	6,21	6,15	3,01	3,04	9,58	-	5,90	-
Eau-MIBC	5,11	-	2,10	-	8,48	-	4,80	-

a) Nos valeurs.

b) Valeurs données par LIKUSSAR et BOLTZ (1971).

Les valeurs de D_{tot} , obtenues lors de la distribution des réactifs dans les systèmes eau-solvant sont représentées dans le tableau VI et VII respectivement pour PDC et DDC,

TABLEAU VI

DISTRIBUTION DE PDC DANS LES SYSTEMES
EAU-SOLVANT ORGANIQUE (à 25°C).

<u>Eau-$CHCl_3$</u>			<u>Eau-MIBC</u>		
pH	$\log D_{tot}$	$pH_{1/2}$	pH	$\log D_{tot}$	$pH_{1/2}$
5,1	0,9910	6,09	4	1,08884	5,09
5,5	0,71212	6,21	4,5	0,60152	5,10
5,95	0,24517	6,20	4,8	0,30428	5,10
6,4	-0,1491	6,25	5,0	0,12090	5,12
6,8	-0,5372	6,26	5,2	-0,07536	5,12
7,2	-0,9307	6,27	5,8	-0,67716	5,12
Moyenne 6,21			Moyenne 5,11		

TABLEAU VII

DISTRIBUTION DE DDC DANS LES SYSTEMES
EAU-SOLVANT ORGANIQUE (à 25°C).

<u>Eau-CHCl₃</u>			<u>Eau-MIBC</u>		
pH	log D _{tot}	pH _{1/2}	pH	log D _{tot}	pH _{1/2}
8,9	0,73749	9,64	7,5	0,95046	8,45
9,5	0,06773	9,57	8,0	0,46210	8,46
9,7	-0,1173	9,58	8,4	0,07041	8,48
9,9	-0,2955	9,60	8,8	-0,31903	8,48
10,3	-0,7207	9,58	9,1	-0,71063	8,49
10,8	-1,2041	9,60	9,8	-1,2992	8,50
Moyenne 9,58			Moyenne 8,48		

Nous donnons également dans le tableau suivant (tableau VIII)
les valeurs de K_{HR} obtenues par nous (I) (à 24 ± 1°C) et celles
trouvées dans la littérature (litt.).

TABLEAU VIII

LOG. DES CONSTANTES DE STABILITES DE PDC ET DDC

<u>log K_{HR} de PDC</u>				<u>log K_{HR} de DDC</u>		
<u>I</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>I</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
3,20	3,11	3,30	2,95	3,65	3,68	5,19
				3,95 (à 20°C)		

a. LIKUSSAR et BOLTZ (1971) à 24 ± 1°C.

b. ASPILA et coll. (1973) à 25°C.

c. ZAHRADNIK et ZUMAN (1959)

d. ASPILA et coll. (1973) à 25°C.

e. GREENLEE (1958) (cité par HULANICKI - 1967).

II,5.3. CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE DE DECOMPOSITION DES COMPLEXANTS DANS LE SYSTEME D'EXTRACTION ($V_{aq} = V_{or}$).

A partir des valeurs de D_{HR} et K_{HR} que nous avons déterminées pour ces deux complexants on peut calculer k_{ap}^{or} au moyen de l'équation (II,15). K_v^{or} est déterminé comme dans le cas de la décomposition des réactifs en solution aqueuse selon le procédé suivant :

a. Dissoudre quelques milligrammes de DBA-DDC ou PA-PDC dans le solvant contenant 10% CS_2 (solution I).

b. Prélever 5 ml de sol.I et les ajouter à une solution de $(Cu^{2+}) = 10^{-2}$ M. Extraire le complexe, filtrer et mesurer la densité optique D_o contre le solvant à 436 nm. D_o est proportionnelle à $(HR)_{or,t=0}$.

c. Agiter la solution I restante avec un volume égal de HCl 2 N. Prélever à intervalle régulier 5 ml de chaque phase et traiter comme b, ce qui nous donne D_t proportionnelle à $(HR)_{or,t=t_1}$.

Il faut remarquer que la décomposition étant très faible nous avons agité environ 8 heures et calculé k_{ap}^{or} à partir de la relation :

$$\log \frac{D_o}{D_t} = \log \frac{(HR)_{or,t=0}}{(HR)_{or,t=t_1}} = 0,434 \cdot k_{ap}^{or} \cdot t_1$$

Comme $(H^+) \gg (H_{1/2}^+)$ il vient $k_{ap}^{or} = K_v^{or}$

Nous obtenons pour K_v^{or} (à 25°C) les valeurs suivantes :

Système	K_v^{or} (mole/l.min)	K_v^{or}
	PA-PDC	DBA-DDC
Eau - $CHCl_3$	$10^{-4,61}$	$10^{-5,36}$
Eau - MIBC	$10^{-3,51}$	$10^{-4,26}$

La connaissance de K_v^{or} , D_{HR} et K_{HR} permet de calculer k_{ap}^{or} au moyen de l'équation (II,15) en fonction du pH. Le tableau IX et

la fig.11 représentent les résultats obtenus pour ces deux réactifs.

TABLEAU IX

LOG. DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTES
DE DECOMPOSITION DES COMPLEXANTS DANS UN
SYSTEME D'EXTRACTION EN FONCTION DU pH (à 25°C).

pH	Eau-CHCl ₃	Eau-MIBC	pH	Eau-CHCl ₃	Eau-MIBC
	$\log k_{ap}^{or} (\text{min}^{-1})$	$\log k_{ap}^{or}$		$\log k_{ap}^{or}$	$\log k_{ap}^{or}$
0 à 3	-4,61	-3,51	0 à 6	-5,36	-4,26
4	-4,614	-3,514	7	-5,36	-4,26
4,5	-4,627	-3,61	8	-5,37	-4,384
5,0	-4,636	-3,763	8,5	-5,395	-4,571
5,5	-4,69	-4,05	9	-5,46	-4,894
6,0	-4,82	-4,453	9,5	-5,62	-5,32
6,5	-5,08	-5,09	10	-5,92	-5,793
7,0	-5,41	-5,41	10,5	-6,329	-6,28
8,0	-6,42	-6,42	11	-6,80	-6,80

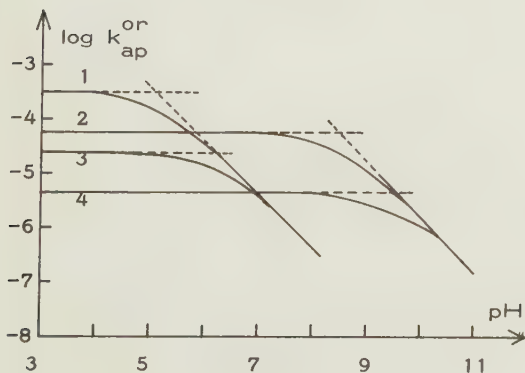


Fig.11. Variation du $\log k_{ap}^{or}$ en fonction du pH pour les réactifs (25°C).

1. PA-PDC dans eau-MIBC .
2. " " eau-CHCl₃ .
3. DBA-DDC " eau-MIBC .
4. " " eau-CHCl₃ .

II.6. STABILITE DE DDC DANS LE SYSTEME SOLVANT-ACIDES CONCENTRES.

Nous avons déterminé la stabilité du dérivé DDC dans le système solvant-acides, (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), pour diverses concentrations, en fonction du temps d'agitation. Le procédé utilisé pour ces déterminations est le même que celui utilisé lors de l'étude de sa décomposition en solution aqueuse. Cette étude nous permet de suivre la décomposition de ce réactif en milieu acide concentré car l'extraction du Pt^{II} , qui se fait en milieu acide fort, par la réduction du Pt^{IV} soit au moyen de SnCl_2 ou de Na_2SO_3 . Les résultats obtenus sont représentés sur les fig.12, 13, 14 et exprimés en % non décomposés (% N.D.) de réactif en fonction du temps d'agitation.

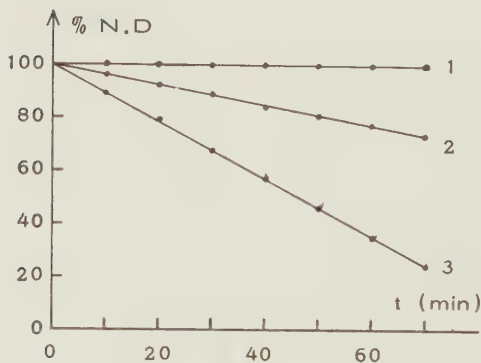


Fig.12. % de réactif non décomposé en fonction du temps d'agitation (min) dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($V_{\text{aq}} = V_{\text{or}}$), (à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

1. H_2SO_4 3 N.
2. " 9 N.
3. " 12 N.

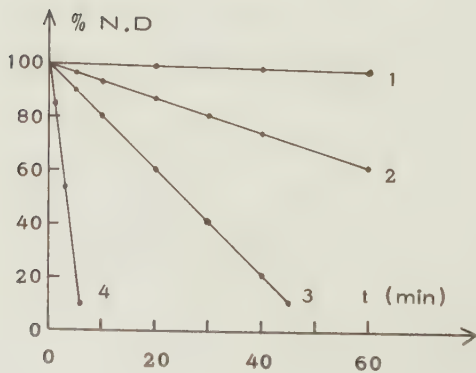


Fig.13. % non décomposé de réactif en fonction du temps d'agitation dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{HCl}$ à $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

1. HCl 2 N
2. " 3 N
3. " 4 N.
4. " 6 N.

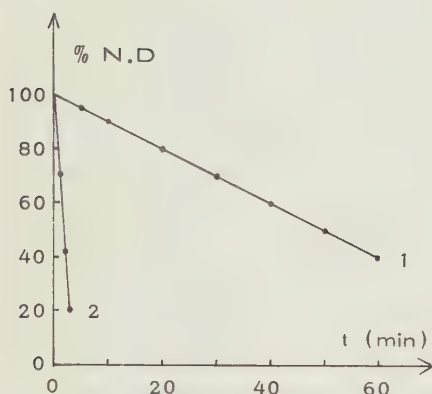


Fig.14. % non décomposé de réactif dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{HNO}_3$ en fonction du temps d'agitation (à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

1. HNO_3 1 N.
2. " 2 N.

Ces diagrammes nous permettent de conclure que la vitesse de décomposition suit une loi qui satisfait la relation :

$$-\frac{\Delta(\text{DDC}^-)}{\Delta t} = k = -\frac{\Delta D}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\epsilon}$$

$$\epsilon = 152 \text{ mole}^{-1}, \text{ cm}^{-1}.$$

D= Variation de la densité optique.

La réaction est donc d'ordre zéro (elle ne dépend pas de la concentration du réactif). On peut déterminer ainsi pour divers acides de différentes concentrations la constante de vitesse de réaction à la température de 22°C (voir tableau ci-dessous).

ACIDE	HCl			H_2SO_4		HNO_3	
(N)	3	4	6	9	18	1	2
$k (10^{-4})$	0,428	1,32	9,9	0,251	0,724	5,26	16,4

Ces diagrammes (fig.12, 13, et 14) nous montrent que :

a. Le réactif est plus stable en présence de H_2SO_4 que de HCl et de HNO_3 .

b. Dans ce dernier milieu la décomposition est très rapide, presque 2 fois plus rapide en présence de HNO_3 2 N qu'en présence de HCl 6 N.

Nous pensons que ceci est dû à l'oxydation du réactif, en effet les études ultérieures sur PDC, encore plus sensible à l'oxydation que DDC, car il est plus réducteur, et sur les complexes $Pt(PDC)_2$ ont montré l'influence très important des agents oxydants, mêmes faibles comme les solvants oxygénés tels que méthylisobutylcétone (MIBC), acétate d'éthyle (AE), propionate d'éthyle (PE), etc.; ce réactif est très utilisé pour l'extraction en milieu acide des métaux lourds par des solvants oxygénés et leur dosage par absorption atomique.

Ayant remarqué la sensibilité de PDC envers les agents oxydants nous avons déterminé sa stabilité dans deux solvants oxygénés très couramment utilisés, à savoir MIBC et AE.

II.7. STABILITE DU PDC DANS LES SOLVANTS OXYGENES.

Mode opératoire : préparer des solutions de $(PA-PDC) = 5.10^{-3}M$ dans MIBC et AE lavés auparavant avec NaOH 1 N afin d'éliminer les traces de peroxydes présents. Mesurer ensuite la densité optique des solutions contre les solvants, préparés de la même manière, en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont représentés dans la fig.15.

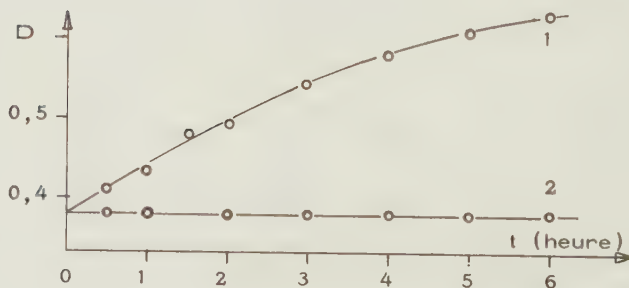


Fig.15. Variation de la densité optique des solutions de PA-PDC dans MIBC et AE en fonction du temps (heure) à 25°C.

1. Dans MIBC,

2. Dans AE.

Comme on peut le voir sur ce diagrammé (fig.15) l'oxydation du réactif dans MIBC est relativement rapide, tandis que dans AE il n'y a pratiquement pas de changement. Nous avons fait les mêmes études dans d'autres solvants pour PDC et DDC et nous les donnons ci-dessous. Le temps de mesure a été 6 heures à 25°C.

<u>SOLVANT</u>	<u>PDC</u>	<u>DDC</u> (en présence de 10% CS ₂)
CHCl ₃	Stable	Stable
CCl ₄	"	"
Benzène	"	"
DE *	"	"
CAE **	"	"
AE	"	"
MIBC	Instable	"

* DE = 1,2 dichloroéthane.

** CAE = chloroacétate d'éthyle.

II.8. CONCLUSIONS.

L'étude de la décomposition des réactifs en solution aqueuse et dans le système d'extraction eau-solvant nous montrent que PDC et DDC participent à de nombreuses réactions et que l'on peut donner un schéma de réaction semblable à celui de diéthylthiocarbamate étudié par GULACAR (1973) (voir page 40).

Pour DDC les réactions encadrées sont éliminées dans la phase organique avec un excès de CS₂, tandis que PDC est stable dans la phase organique lorsque sa concentration est $> 10^{-3}$ M.

En outre :

1. En solution aqueuse acide (pH < 7) PDC est plus stable que DDC.

2. Dans le système d'extraction eau-solvant organique, pour pH < pH_{1/2} correspondant, les deux réactifs sont plus stables dans le

$$\% E = \frac{\text{Concentration du réactif dans la phase organique}}{\text{Concentration totale du réactif dans le système}} \times 100$$

$$\% E = \frac{(HR)_{or}}{(HR)_{or} + (HR)_e + (R^-)} \times 100 \approx \frac{(HR)_{or}}{(HR)_{or} + (R^-)}$$

$$\% E = \frac{100}{1 + K_{HR}^{-1} \cdot D_{HR}^{-1} \cdot (H^+)^{-1}} = \frac{100}{1 + (H^+)(H_{1/2}^+)} \quad (II,23)$$

Au moyen de l'équation (II.23) nous avons calculé % E pour les deux complexants dans les systèmes eau- $CHCl_3$ et eau-MIBC à 25°C (fig.16).

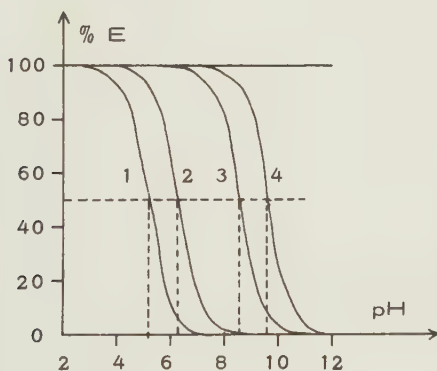


Fig.12. % d'extraction des complexants en fonction du pH (25°C).

$$V_{aq} = V_{or}.$$

1. PDC dans le système eau-MIBC.
2. " " " " eau- $CHCl_3$.
3. DDC " " " eau-MIBC.
4. " " " " eau- $CHCl_3$.

CHAPITRE III

GENERALITES SUR L'EXTRACTION PAR LES SOLVANTS ORGANIQUES - APPLICATIONS AUX COMPLEXES DITHIO-CARBAMATES DU PLATINE.

III.1 INTRODUCTION

DIAMOND et TUCK (1960) classent les systèmes d'extraction en six groupes selon la nature de l'espèce extraite :

1. Molécules simples : l'espèce extraite se trouve dans les deux phase sous forme de molécules simples. Exemples: extraction des composés organiques, de I_2 , etc.

2. Espèces pseudomoléculaires : espèces partiellement ionisées dans l'eau et sous forme moléculaire dans la phase organique. Les chélates entrent dans ce groupe pour lequel nous donnerons les équations plus bas.

3. Sels non solvatés coordinativement : extraction des grands cations tels que tétraphénylarsonium (Ph_4As^+), tétrabutylammonium (Bu_4N^+). Ces espèces sont extraites sous forme d'ion et non de molécule neutre.

4. Acides minéraux : extraction de HNO_3 avec les solvants basiques oxygénés tels que les éthers, les esters, les cétones, etc.

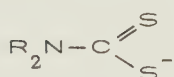
5. Complexes métalliques acides : ce sont les complexes de certains métaux avec les halogènes et pseudohalogènes (CN^- , SCN^- , etc.). Ces complexes anioniques sont extraits par les solvants basiques oxygénés. Exemple : extraction de $AuCl_4^-$, $FeCl_4^-$, $Pt(SnCl_3)_2Cl_2^{2-}$ par l'éther.

6. Sels solvatés par coordination : extraction des nitrates, métal-thiocyanate par le tributylphosphate ou des solvants voisins fortement basiques.

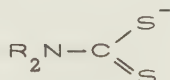
Ici nous ne parlerons que des chélates (groupe 2) spécialement des chélates que forment les métaux avec les dithiocarbamates.

III.2 FORMATION DES DITHIOCARBAMATES METALLIQUES :

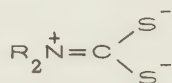
L'ion dithiocarbamate a les structures de résonance suivante :



(a)



(b)



(c)

L'ion monovalent négatif (a) et (b) est la base des acides dithiocarbamiques correspondants dont plusieurs ont pu être obtenus à l'état cristallin malgré leur grande instabilité (COUCOUVAN'S-1970). L'existence de la structure (c) n'a été mise en évidence que récemment au moyen des études par l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire.

La réaction de l'ion dithiocarbamate avec un cation métallique bivalent est la suivante :



Quant à la structure des complexes nous n'en parlerons pas ici, EISENBERG (1970) donne une revue assez détaillée sur la structure des chélates dithiolates 1:1 de plusieurs métaux (dithiocarbamates, xanthates, dithiophosphates, dithiophosphinates, et dithiocarbimates).

III.3. EQUATIONS INTERESSANTS L'EXTRACTION D'UN CATION METALLIQUE PAR L'ION DITHIOCARBAMATE.

Les cations métalliques se trouvent, en solution aqueuse, sous forme hydratée et ne sont pas extraits dans la phase organique à cause de la grande perte d'énergie de solvation électrostatique qui devrait se faire, cela en vertu de l'équation de BORN qui nous donne l'énergie libre de transfert F_t ;

$$F_t = \frac{Z_e^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_{or}} - \frac{1}{\epsilon_e} \right)$$

où $Z.e$ = charge de l'ion.

r = rayon de l'ion ($\text{\AA}^0$).

ϵ_{or} = constante diélectrique du solvant organique.

ϵ_e = " " " de l'eau.

Normalement $\epsilon_{or} < \epsilon_e$, par conséquent $F_t > 0$, il n'y a donc pas d'extraction spontanée. Pour extraire un cation métallique se trouvant dans la phase aqueuse, il faut le combiner à un ion de charge opposée, appelé agent chélatant, et former ainsi une molécule neutre. Plus celle-ci est large et volumineuse, plus elle sera hydrophobe et meilleure sera l'extraction. Avant de donner les équations qui régissent l'extraction des chélates dans un système eau-solvant nous faisons les hypothèses suivantes qui sont valables pour des faibles concentrations.

1. L'agent complexant HR et le complexe MR_n sont les seules espèces dans la phase organique.

2. L'ion métallique se trouve dans la phase aqueuse principalement sous forme M^{n+} , il n'y a pas de forme polymérisée ou hydrolysée.

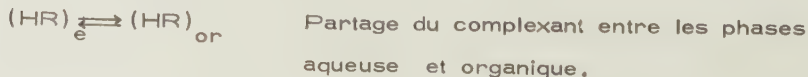
3. Les concentrations peuvent être utilisées à la place des activités.

Dans le système eau-solvant organique on a affaire à plusieurs réactions d'équilibre. Nous avons en solution aqueuse :



$$K_{MR_n} = \frac{MR_n}{(M^{n+})(R^-)^n} \quad \text{Constante de stabilité du complexe.}$$

Dans le système d'extraction en équilibre, le complexe et le complexant se partagent entre les deux phases selon les équations :



$$D_{HR} = \frac{(HR)_{or}}{(HR)_e} \quad \text{Coefficient de partage du complexant.}$$

$$(MR_n)_e \rightleftharpoons (MR_n)_{or} \quad \text{Partage du complexe entre les deux phases.}$$

$$D_{MR_n} = \frac{(MR_n)_{or}}{(MR_n)_e} \quad \text{Coefficient de partage du complexe. (III.1)}$$

Le taux d'extraction est déterminé par l'équation suivante :

$$E_{MR_n} = \frac{(MR_n)}{(M^{n+})(R^-)^n} \quad \text{Constante d'extraction du complexe. (III.2)}$$

Des équations (III.1) et (III.2) on obtient ;

$$E_{MR_n} = D_{MR_n} \cdot \beta_n$$

Où β_n = constante de stabilité cumulative.

Si MR_n est faiblement soluble dans l'eau, ce qui est le cas lorsque tous les groupements polaires du complexant sont fixés au cation, on peut exprimer E_{MR_n} en fonction du produit de solubilité PS_{MR_n}

$$PS_{MR_n} = (M^{n+})(R^-)^n$$

$$E_{MR_n} = \frac{(MR_n)_{or, saturé}}{PS_{MR_n}}$$

Où $(MR_n)_{or, saturé}$ = concentration à la saturation du complexe dans la phase organique.

Du point de vue analytique ce qui est important, c'est la distribution du métal entre les deux phases et cette distribution est définie au moyen de D^{total} , le coefficient de distribution du métal :

$$D^{tot.} = \frac{\text{Concentration totale du métal dans la phase organique}}{\text{Concentration totale du métal dans la phase aqueuse}}$$

$$D^{tot.} = \frac{(MR_n)_{or}}{(M^{n+})} = E_{MR_n} \cdot (R^-)^n$$

En réalité les phénomènes sont plus complexes, car soit le cation, soit le complexant participent à des réactions secondaires dans les deux phases dont il faut tenir compte. Dans la phase aqueuse il peut y avoir l'hydrolyse de l'ion métallique, la formation des complexes contenant M et R dans différents rapports, la formation des complexes avec les substances tampons et les agents masquants et les réactions de protolyse du complexant. Dans la phase organique les réactions d'association du complexant et du complexe sont les principales réactions secondaires.

Pour tenir compte de l'effet de toutes ces réactions secondaires on utilise les coefficients α dont l'usage a été généralisé par RINGBOM (1967).

III.3.1. LES COEFFICIENTS α .

III.3.1.1 LES COEFFICIENTS α DES REACTIFS.

Le coefficient α est défini comme suit :

$$\alpha_M = \frac{(M')}{(M)} \qquad \alpha_R = \frac{(R')}{(R)} \qquad (III.3)$$

Où (M') = concentration totale du métal n'ayant pas réagi avec le complexant.

(M) = concentration de l'ion métallique libre.

(R') et (R) sont défini de la même manière que (M') et (M) mais par rapport au réactif cette fois.

α_M et α_R sont fonctions des constantes d'équilibres des réactions secondaires. Si A est un ligand interférant formant divers complexes mononucléaires avec l'ion métallique M on montre que $\alpha_{M(A)}$ est égal à :

$$\alpha_{M(A)} = 1 + (A) \beta_1 + \dots + (A)^n \beta_n$$

Où (A) = concentration du ligand libre à l'équilibre.

$\beta_1 \dots \dots \beta_n$ sont les constantes de stabilité cumulative des complexes $MA_1 \dots \dots MA_n$.

$\alpha_{M(A)}$ est le coefficient de complexation tenant compte de l'influence de la réaction secondaire entre M et A sur la réaction principale entre M et R. De même pour un cation interférant qui forme des complexes avec R nous avons :

$$\alpha_{R(B)} = 1 + (B) \beta + \dots (B)^m \beta$$

Souvent dans le système il y a plusieurs composés interférant, c'est à dire plusieurs coordinats réagissant avec M et plusieurs cations réagissant avec R. On calcule le coefficient global α_M à partir des valeurs particulières des constantes de chaque système en utilisant les équations :

$$\alpha_M = \alpha_{M(A_I)} + \alpha_{M(A_{II})} + \dots + (1 - p)$$

$$\alpha_R = \alpha_{R(B_I)} + \alpha_{R(B_{II})} + \dots + (1 - q)$$

Où $A_I, A_{II} \dots$ sont divers anions interférants et p leur nombre.
 $B_I, B_{II} \dots$ " " cations " " q " " .

Lorsque les réactions secondaires sont appréciables, $(1 - p)$ et $(1 - q)$ sont négligeables devant α_M et α_R , ce qui conduit à la règle suivante :

Les coefficients globaux α_M et α_R sont approximativement égaux aux sommes des coefficients individuels.

Les coefficients α ainsi définis permettent de définir les constantes conditionnelles déterminables expérimentalement. En effet lors de la détermination des constantes d'extraction ce sont les constantes conditionnelles que l'on détermine. La constante d'extraction conditionnelle est définie par l'équation :

$$E'_{MR_n} = (MR'_n)_{or} / (M') (R')^n \quad (III,4)$$

ou

$$E_{MR_n}^I = E_{MR_n} \cdot MR_n^{-1} \cdot R^{-n}$$

$$MR_n = (MR_n^I)_{or} / (MR_n)$$

Où $(MR_n^I)_{or}$ = concentration totale du métal, quelle que soit sa forme, dans la phase organique.

(M^I) = concentration totale du métal, quelle que soit sa forme, dans la phase aqueuse.

(R^I) = concentration du réactif libre, quelle que soit sa forme, dans les deux phases, mais prise comme si elle était totalement dans la phase aqueuse.

D'autre part si on écrit la réaction de complexation comme suit :



la constante d'extraction acide est :

$$E_{MR_n}^{ac.} = \frac{(MR_n)_{or} \cdot (H^+)^n}{(M^{n+}) \cdot (HR)^n}$$

Cette équation tient compte de la présence du réactif sous les deux formes HR et R^- . $E_{MR_n}^{ac.}$ est lié à E_{MR_n} par la relation suivante ;

$$E_{MR_n}^{ac} = E_{MR_n} - n pH_{1/2}$$

On peut également exprimer le coefficient de partage du complexe sous une forme conditionnelle

$$D_{MR_n}^I = D_{MR_n}^{tot} = E_{MR_n}^I \cdot (R^I)^n$$

Où $D_{MR_n}^I$ = constante de partage conditionnelle.

III.3.4.1. CALCUL DES COEFFICIENTS α DES REACTIFS

Dans le cas d'un système d'extraction il faut considérer les réactions secondaires se produisant dans les deux phases. En phase aqueuse nous avons :

a) La protonation du réactif. Le coefficient $\alpha_{R(H)}$ permet d'en tenir compte.

$$\alpha_{R(H)} = 1 + (H^+) \cdot K_{HR}$$

b) La décomposition du réactif dans la phase aqueuse.

Comme les dithiocarbamates se décomposent en milieu acide l'introduction d'un coefficient $\alpha_{R_{tot}}(t)$ est nécessaire pour calculer l'effet de cette décomposition qui peut être assimilée à une réaction parasite car elle influence la concentration du réactif. GULACAR (1973) l'a démontré pour le diéthylidithiocarbamate, et ceci est aussi valable pour PDC et DDC, que $\alpha_{R_{tot}}(t)$ est égal au produit de $\alpha_{R(H)}$ et $\alpha_{R(t)}$.

$$\alpha_{R_{tot}}(t) = \alpha_{R(H)} \cdot \alpha_{R(t)}$$

Où
$$\alpha_{R(t)} = \frac{(R)_{tot, t=0}}{(R)_{tot, t=t_1}} = e^{k_{ap} \cdot t_1}$$

Par conséquent

$$\alpha_{R_{tot}}(t) = \alpha_{R(H)} \cdot e^{k_{ap} \cdot t}$$

$$\log \alpha_{R_{tot}}(t) = \log \alpha_{R(H)} + 0,434 \cdot k_{ap} \cdot t$$

Dans le système d'extraction la distribution du réactif entre la phase organique et aqueuse est également une réaction interférante dont on tient compte par l'introduction de $\alpha_{R(or)}$ qui est égale à :

$$\alpha_{R(or)} = 1 + (V_{or}/V_{aq})(H^+).K_{HR}.D_{HR}$$

$$= 1 + (V_{or}/V_{aq})(H^+)(H_{1/2}^+)^{-1}$$

On définit de la même manière, pour la solution aqueuse, un coefficient $\alpha_{R_{tot}}^{or}(t)$ pour le système eau-solvant organique.

$$\alpha_{R_{tot}}^{or}(t) = 1 + (H^+)(H_{1/2}^+)^{-1} \cdot e^{k_{ap}^{or} \cdot t} \quad V_{or} = V_{aq}$$

$$\text{et } \log \alpha_{R_{tot}}^{or}(t) = \log \alpha_{R(or)} + 0,434 \cdot k_{ap}^{or} \cdot t$$

Nous avons calculé les coefficients α_R pour PDC, $\alpha_{(PDC)}$, et DDC, $\alpha_{(DDC)}$ en solution aqueuse, dans le système eau- CHCl_3 et eau-MIBC, à partir des valeurs de K_{HR} , $\text{pH}_{1/2}$, k_{ap} déjà trouvées, (chapitre II) en fonction du pH et du temps (tableaux X, XI et XII)

TABLEAU X

VALEURS DES COEFFICIENTS $\alpha_{PDC(H)}$ ET $\alpha_{DDC(H)}$
EN FONCTION DU pH.

pH	0	1	2	3	4	5	6
$\log \alpha_{PDC(H)}$	3,2	2,21	1,23	0,41	0,06	0,0	0,0
$\log \alpha_{DDC(H)}$	3,65	2,65	1,66	0,74	0,16	0,02	0,0

Les $\alpha_{R(t)}^{or}$ sont très faibles pour les deux dérivés à tous les pH et pour t jusqu'à 10^3 minutes, ils peuvent donc être négligés.

TABLEAU XI

VALEURS DES COEFFICIENTS $\alpha_{PDC(H)}$ ET $\alpha_{DDC(H)}$ EN FONCTION DU pH,											
$V_{aq} = V_{or}$.											
or											
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CHCl_3$											
$\log \alpha_{PDC(H)}$	6,21	5,21	4,21	3,21	2,21	1,24	0,42	0,064	0,0	0,0	0,0
MIBC											
$\log \alpha_{PDC(H)}$	5,11	4,11	3,11	2,11	1,14	0,36	0,053	0,0	"	"	"
$CHCl_3$											
$\log \alpha_{DDC(H)}$	9,58	8,58	7,58	6,58	5,58	4,58	3,58	2,58	1,59	0,68	0,14
MIBC											
$\log \alpha_{DDC(H)}$	8,48	7,48	6,48	5,48	4,48	3,48	2,48	1,49	0,604	0,114	0,014

TABLEAU XII

VALEURS DE $\text{LOG } \alpha_{\text{PDC}(t)}^{\text{aq}}$ ET $\text{LOG } \alpha_{\text{DDC}(t)}^{\text{aq}}$ EN
FONCTION DU pH (25°C).

a) $\text{Log } \alpha_{\text{PDC}(t)}^{\text{aq}}$

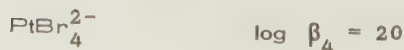
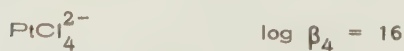
pH	0 à 2	3	4	5	6	7	8
t (min)							
10	0,109	0,062	0,015	0,0017	0	0	0
10^2	1,09	0,623	0,154	0,017	0	0	0
10^3	10,9	6,23	1,54	0,17	0,02	0	0

b) $\text{Log } \alpha_{\text{DDC}(t)}^{\text{aq}}$

t (min)							
10				0,672	0,57	0,067	0
10^2				6,72	0,672	0,57	0,0
10^3				67,2	6,72	6,2	0,08

III.3.1.2. LES COEFFICIENTS α DU METAL.

Nous avons calculé les coefficients α du Pt avec quelques ligands dont seulement $\log \beta_4$ est connu.



SILLEN (1971)

III.4. DETERMINATION DES CONSTANTES D'EXTRACTION DES COMPLEXES $Pt(PDC)_2$ ET $Pt(DDC)_2$.

Fautes de constantes dans la littérature nous avons tenté de déterminer les constantes d'extraction des complexes du Pt^{II} avec PDC et DDC. La méthode classique et la méthode nouvelle de variation continue (LIKUSSAR et BOLTZ -1971) permettent de déterminer les constantes de formation ou d'extraction si la réaction entre le réactif et le cation à complexer est rapide et quantitative. Or comme nous le verrons plus loin, les réactions de complexation du Pt avec ces deux dérivés sont lentes et incomplètes à la température ambiante (20 à 25°C) pour des quantités stoechiométriques. Pour des températures plus élevées ces réactions sont rapides et quantitatives. Toutefois dans ces conditions la décomposition des réactifs peut devenir très importante et il faudrait connaître exactement $\alpha_{R(T)}$ pour des températures proches de l'ébullition, ce qui est difficile à estimer à cause de la très grande vitesse de décomposition des réactifs à ces températures.

Néanmoins nous avons tenté, pour le dérivé PDC, plus stable en solution aqueuse que DDC, de déterminer la constante d'extraction conditionnelle en laissant la solution métal + réactif pendant un temps de réaction assez long (t) atteindre l'équilibre, ce qui demande un temps assez long à la température ambiante, à un pH acide pour éviter les réactions d'hydrolyse du Pt dont on ne connaît pas les constantes.

D'autre part la réaction d'échange suivante



que nous avons étudiée permet aussi la détermination des constantes d'extraction conditionnelles de $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ en connaissant les concentrations des particules à l'équilibre et les constantes d'extraction du Cu avec ces deux complexants, ce que nous proposons dans le chapitre suivant.

III.4.1. DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EXTRACTION CONDITIONNELLE DE $Pt(PDC)_2$ ET $Pt(DDC)_2$

a. $Pt(PDC)_2$

Nous avons appliqué la méthode de variation continue proposée par LIKUSSAR et BOLTZ (1971) pour la détermination de la constante d'extraction conditionnelle du complexe en question. Nous parlerons très brièvement de cette méthode que nous avons aussi utilisée pour la détermination de la constante d'extraction du $Cu(DDC)_2$ afin d'étudier la réaction d'échange $Cu(DDC)_2 + Pt^{II}$.

D'abord on trace la courbe d'absorbance, comme dans la méthode classique de JOB, en fonction de la fraction molaire du métal, soit $y = f(x)$, où y = absorbance et x = fraction molaire, définie comme suit :

$$x = \frac{(M)}{(M) + (R)}$$

Pour des complexes forts $y = f(x)$ donne un triangle s'il n'y a qu'un seul complexe formé et s'il est stable.

Ensuite on trace la courbe $y_{\max} = f(x)$, $y_{\max}$ = absorbance maximum.

L'absorbance maximum est obtenue en mesurant la densité optique d'une solution contenant le métal en concentration $(M)_{\max}$ après l'avoir complexé avec un excès connu de réactif.

$(M)_{\max}$ = concentration du métal correspondant à l'abscisse du sommet du triangle dans le diagramme $y = f(x)$.

Après avoir tracé $y_{\max} = f(x)$ et déterminé $y_{\max}$ correspondant à $(M)_{\max}$ on peut déterminer la constante d'extraction conditionnelle pour les complexes 1:2 au moyen de l'équation suivante (LIKUSSAR et BOLTZ - 1971).

$$\text{Log } E^I = 0,3522 - 2 \log k + \log y_{\max} - 3 \log (1 - y_{\max})$$

où $k = (M)_{\text{tot}} + (R)_{\text{tot}}$

Procédé expérimental :

On prépare des solutions équimoléculaires de K_2PtCl_4 10^{-4} M et APDC 10^{-4} M. On prend x ml de la solution de platine et (10 - x) ml de la solution de APDC auxquelles on ajoute 10 ml de solution tampon à pH = 2. On laisse reposer pendant 11^h,30. Avant d'extraire avec 20 ml de $CHCl_3$, on alcalinise avec 1 goutte de NaOH 1 N afin d'empêcher le passage de l'excès de réactif dans la phase organique. Le temps d'agitation est de 30 minutes. Ensuite on filtre la phase organique dans les cuves colorimétriques en quartz de 1 cm et on mesure la densité optique contre le solvant pur.

Le tableau suivant et le diagramme (fig.17) résument les données expérimentales.

$\lambda = 347 \text{ nm}$	$x_{\text{max}} = 0,31$
$t = 690 \text{ minutes.}$	composition 1:2
pH= 2,0	$\log Pt(Cl) = 12$
Electrolyte KCl 0,1 M	$\log PDC(t) = 7,5$
pH _{mesuré} = 2,0	$\log E_{Pt(PDC)_2} = 37,1$
$y_{\text{max}} = 0,77$	

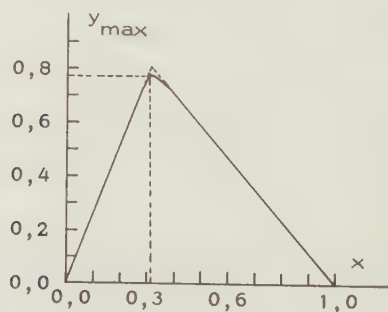


Fig.17. Variation de y_{max} en fonction de la fraction molaire pour le complexe $Pt(PDC)_2$

Au moyen de ces données expérimentales nous pouvons calculer $E_{Pt(PDC)_2}$ en appliquant l'équation suivante qui découle de l'équation (III.4).

$$\text{Log } E_{Pt(PDC)_2} = \text{Log } E_{Pt(PDC)_2}^I + \text{Log } \alpha_{Pt(Cl)} + 2 \text{ Log } \alpha_{PDC}$$

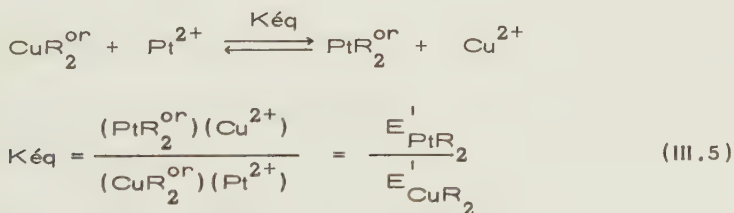
$$\text{Log } E_{Pt(PDC)_2} = 37,1$$

$\text{Log } \alpha_{Pt(PDC)_2} = 0$ en supposant que le complexe ne participe à aucune réaction secondaire.

Il faut noter que la valeur de $E_{Pt(PDC)_2}$ ainsi trouvée n'est pas très précise surtout à cause d'un temps d'équilibre assez long au cours duquel les variations de température peuvent accélérer ou retarder la réaction de complexation ou de décomposition du réactif, donc changer surtout la valeur de $\alpha_{PDC(t)}$. Néanmoins cette étude montre que $Pt(PDC)_2$ est un complexe fort.

b. $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$

Pour les raisons citées au paragraphe précédent nous avons tenté de déterminer les constantes d'extraction des complexes du platine par la réaction d'échange des complexes cuivriques de PDC et DDC avec Pt^{II} suivant la réaction;



Dans l'équation (III.5) si on connaît K_{eq} , $E_{CuR_2}^I$ on peut calculer $E_{PtR_2}^I$, par conséquent E_{PtR_2} . K_{eq} est calculé en déterminant les concentrations à l'équilibre des particules figurant dans l'équation.

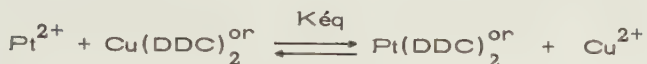
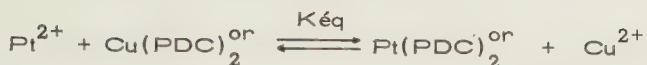
Quant aux valeurs de $E_{CuR_2}^I$ nous avons trouvé dans la littérature la valeur de $E_{Cu(PDC)_2}$ (LIKUSSAR et BOLTZ - 1971) et $K_{Cu(DDC)_2}$ en milieu éthanol 75 % (JANNSEN - 1957). Nous avons déterminé $E_{Cu(DDC)_2}^I$ par extraction avec $CHCl_3$ et en appliquant la nouvelle méthode de variation continue. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant.

	(a)	(b)
	$Cu(PDC)_2$	$Cu(DDC)_2$
Solution tampon	KH_2PO_4 0,035 M	Borate-HCl, 8,0
Subcomplextant	EDTA 0,01 M	EDTA 0,01 M
λ	436 nm	436 nm
pH mesuré	7,10	8,5
x_{max} obtenu	0,31	0,32
y_{max} "	0,84	0,975
Composition du complexe	1 : 2	1 : 2
Log k	-3,699	-3,699
Log E^I expérimentale	10,06	12,5
Log $\alpha_{Cu(Y)}$	13,50	15,0
Log $\alpha_{R(H)}$ calculé	0,05	0,0
Log E_{CuR_2} calculé	23,7	27,5
Log $E_{CuR_2}^{ac}$	11,4	7,34

(a). Valeurs données par LIKUSSAR et BOLTZ (1971), $\mu = 0,1$ et $T = 24 \pm 1^\circ C$.

(b). Nos valeurs, $\mu = 0,1$ et $T = 24 \pm 1^\circ C$.

Nous connaissons maintenant $E_{Cu(PDC)_2}$ et $E_{Cu(DDC)_2}$, il nous faut encore déterminer K_{eq} de l'équation (III.5) pour calculer E_{PtR_2} du dérivé correspondant. Nous avons étudié les réactions d'échange;



et déterminé les K_{eq} de ces réactions au moyen de l'expérience suivante :

Nous avons préparé les complexes Cu(PDC)_2 et Cu(DDC)_2 en complexant 50 ml de solution chloroformique de PDC et DDC à la concentration de 10^{-4} M avec un volume égal d'une solution d'acétate de Cu^{2+} en excès. Après séparation des phases, la phase organique est lavée avec une solution de NaOH 0,2 N afin d'éliminer toute trace de réactif libre. On filtre la phase organique dans un ballon de 100 ml et complète le volume à 100 ml avec du chloroforme (sol.1). Les concentrations des complexes cuivriques ainsi préparés sont déterminées au moyen des droites d'étalonnages établies, préalablement pour chaque complexe, en mesurant les densités optiques à 436 nm contre le solvant pur.

Avant les réactions d'échange nous avons établi les spectres d'absorption des deux complexes entre 300 à 500 nm. Pour la réaction d'échange, mettre dans deux ampoules à robinet de 100 ml, respectivement 40 ml de solution I + 40 ml HCl 1 N (système A) et 40 ml de solution I + 40 ml de Pt^{2+} x M dans HCl 1 N (système B).

$$x = 1, 5, 10, 20 \dots \dots \text{fois } (\text{CuR}_2)$$

Agiter simultanément les deux ampoules fixées sur un agitateur mécanique et prélever 5 ml de chaque phase, avec des intervalles de 5 heures environ et établir le spectre d'absorption entre 300 et 500 nm, ceci jusqu'à l'équilibre. Le temps d'équilibre dépend de la quantité de platine introduite dans le système d'échange. Les mesures du système A nous permettent de calculer la décomposition du CuR_2 dans le milieu considéré et de faire les corrections nécessaires lors des calculs des

concentrations de CuR_2 , Cu^{2+} , PtR_2 , et Pt^{2+} à l'équilibre. En effet, à l'équilibre, la densité optique du système A, (D_A) comparée à la densité optique au temps $t = 0$ (D_0) nous donnera la quantité de CuR_2 décomposée.

Le maximum d'absorption pour les complexes PtR_2 est à 348 nm, longueur d'onde à laquelle les complexes CuR_2 n'absorbent que très faiblement ($D = 0,05$ pour $(\text{CuR}_2) = 5.10^{-5} \text{ M}$), tandis que les complexes PtR_2 n'absorbent que très peu au maximum d'absorption (436 nm) des complexes cuivriques. Nous avons trouvé les densités optiques suivantes pour PtR_2 à 436 nm :

$(\text{PtR}_2) = 5.10^{-5} \text{ M}$	$D = 0,100$
" $= 4.10^{-5} \text{ M}$	$D = 0,090$
" $= 2.10^{-5} \text{ M}$	$D = 0,070$
" $= 10^{-5} \text{ M}$	$D = 0,050$

Nous avons répété l'expérience décrite avec différentes concentrations de Pt^{2+} en milieu HCl de 0,1 à 1 N. En tenant compte de la décomposition du CuR_2 dans ces milieux, de l'absorption des complexes PtR_2 à 436 nm, et de l'absorption de ceux de Cu à 348 nm nous trouvons, à l'équilibre, les valeurs suivantes :

1. Pour la réaction $\text{Cu}(\text{DDC})_2^{\text{or}} + \text{Pt}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Pt}(\text{DDC})_2^{\text{or}}$

Log des concentrations initiales (M)		Log des concentrations en équilibre (M)				Log K_{eq}
Pt^{2+}	CuR_2	Pt^{2+}	PtR_2	Cu^{2+}	CuR_2	
-2,699	-4,37	-2,7005	-5,1427	-4,6925	-4,6537	-2,481
-2,3	"	-2,3019	-5,0605	-4,6021	-4,7568	-2,604
-2,3	"	"	-5,0177	-4,5850	-4,7825	-2,518
-2,3	"	"	-5,0269	-4,6198	-4,7328	-2,612
-2,0	"	-2,006	-4,8729	-4,4660	-5,0809	-2,252
Moyenne						-2,4934

II. Pour la réaction $\text{Cu(PDC)}_2^{\text{or}} + \text{Pt}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Pt(PDC)}_2^{\text{or}}$

En milieu HCl 0,5 N nous obtenons à l'équilibre les concentrations suivantes.

Log des concentrations initiales (M)		Log des concentrations à l'équilibre (M)				Log K'éq
Pt ²⁺	CuR ₂	Pt ²⁺	PtR ₂	Cu ²⁺	CuR ₂	
-4,3979	-4,2758	-4,1318	-5,523	-5,0555	-5,0	-1,4466
-3,3979	"	-3,4027	-5,3372	-4,7645	-5,7959	-0,9031
Moyenne						-1,18

Les spectres de ces réactions d'échange sont représentés dans les fig.18 et fig.19.

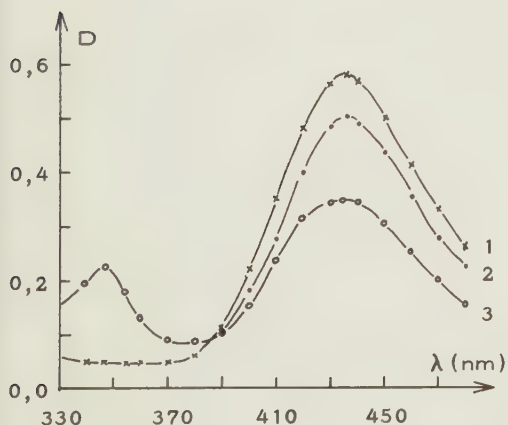


Fig.18. Spectres concernant la réaction d'échange I.

1. Cu(DDC)_2
2. " + HCl 0,5 N
3. " + " " " + Pt^{2+}

Temps d'agitation 10 heures.

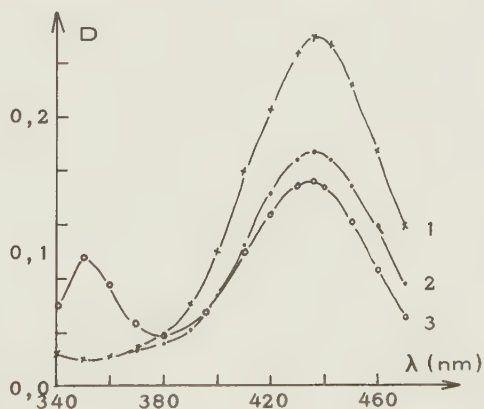


Fig.19. Spectres concernant la réaction d'échange II.

1. Cu(PDC)_2
2. " + HCl 0,5 N
3. " + " " " + Pt^{2+}

Temps d'agitation 4 heures.

Dans les conditions expérimentales $E_{CuR_2}^I = E_{CuR_2}$, le Cu^{2+} ne forme pas de complexes secondaires avec Cl^- dans les milieux étudiés. Nous pouvons donc écrire d'après l'équation (III.5) ;

$$\log E_{PtR_2}^I = \log E_{CuR_2} - \log K_{eq}$$

$$\log E_{PtR_2} = \log E_{PtR_2}^I + \log \alpha_{Pt(Cl)} + n \log \alpha_R - \log \alpha_{PtR_2}$$

$$\log \alpha_R = 0, \quad \log \alpha_{PtR_2} = 0$$

Finalement

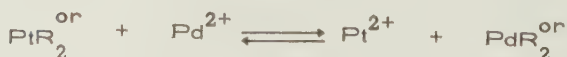
$$\log E_{PtR_2} = \log E_{CuR_2} + \log \alpha_{Pt(Cl)} - \log K_{eq}$$

En mettant les valeurs de E_{CuR_2} , $\alpha_{Pt(Cl)}$ et $\log K_{eq}$ dans l'équation ci-dessus nous calculons E_{PtR_2} . Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau suivant.

<u>$Pt(DDC)_2$</u>	<u>$Pt(PDC)_2$</u>
$\log E^I = 25,0$	$\log E^I = 22,5$
$\log \alpha_{Pt(Cl)} = 16,0$	$\log \alpha_{Pt(Cl)} = 15,5$
$\log E = 41,0$	$\log E = 38,0$

La valeur de $E_{Pt(PDC)_2}$ concorde assez bien avec celle obtenue précédemment par la nouvelle méthode de variation continue.

Nous avons également étudié les réactions d'échange suivantes :





Où $\text{R} = \text{DDC}^-$.

Le but de ces études est de déterminer la place de Pt dans les séries de stabilités données par divers auteurs (HULANICKI - 1967).

1. WICKBOLD indique la séquence suivante dans l'ordre de stabilité décroissante pour les diéthylthiocarbamates.

Hg, Ag, Cu, Ni, Co, Pb, Bi, Cd, Ti^{3+} , Sb^{3+} , Zn, Mn, Fe^{3+}

2. Selon ECKERT l'ordre est le suivant pour les diéthylthiocarbamates ;

Hg, Ag, Cu, (Co^{2+} , Ni), Bi, Pb, Co^{3+} , Cd, (Fe^{3+} , Sn^{2+}), (Zn , As^{3+}), Mn.

3. Toujours pour les diéthylthiocarbamates BODE et TUSCHE donnent l'ordre suivant :

Hg, Pd, Ag, Cu, Ti^{3+} , Ni, Bi, Pb, Co^{3+} , Cd, Ti^+ , Zn, In, Sb^{3+} , Fe^{3+} , Te^{4+} , Mn.

4. Tandis que TULYUPA et coll. (1968) donnent l'ordre ci-dessous pour les diéthanoldithiocarbamates ;

Au^{3+} , Hg^{2+} , Ag, Cu, Bi, Pb, Fe^{3+} , Cd, Co, Ni, Zn, Mn^{2+} .

L'ordre des séries 1, 2, et 3 peut aussi être appliqué aux n-dibutylthiocarbamates et aux pyrrolidindithiocarbamates métalliques.

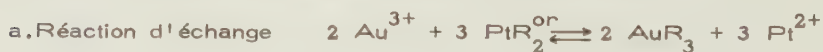
Nous avons seulement étudié l'échange du Pt^{2+} avec les n-dibutyldithiocarbamates des éléments situés à gauche du Cu dans ces séries, à savoir Au^{3+} , Pd, Hg^{2+} , et Ag et les réactions inverses, c'est à dire l'échange de ces éléments avec $Pt(DDC)_2$.

Procédé expérimental :

a. Préparation des n-dibutyldithiocarbamates de Au^{3+} , Pd, Hg^{2+} , Ag, et Pt^{2+}

On ajoute à une solution de ADDC de concentration connue une solution neutre de l'ion métallique en excès. Le complexe formé est extrait avec le chloroforme, et lavé avec de l'eau bidistillée et filtré dans un ballon jaugé de 100 ml. On complète le volume à 100 ml avec chloroforme (solution I). La concentration du $M(DDC)_n$ est calculée à partir de la concentration initiale de réactif. La solution I est conservée à l'abri de la lumière. Par dilution de la solution I on prépare des solutions chloroformiques de $M(DDC)_n$, de concentration désirée, qui sont agitées avec un volume égal d'une solution aqueuse de l'ion métallique de concentration connue, jusqu'à l'équilibre. Les déterminations se font comme dans le cas de l'échange Pt^{2+} et CuR_2 .

On peut résumer les résultats obtenus comme suit :



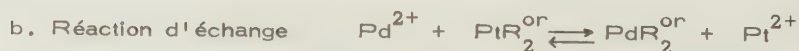
Phase org. : $(PtR_2) = 2,5.10^{-5} M$ dans $CHCl_3$.

" aq. : $(Au^{3+}) = 10^{-4} M$ dans HCl 0,025 N.

Vaq = Vor = 50 ml

Temps d'agitation : 8 heures.

RESULTAT : Après 4 heures d'agitation l'échange est complet.



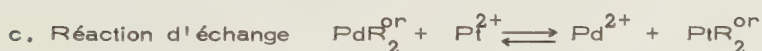
Phase org. : $(PtR_2) = 2,5.10^{-5} M$.

Phase aq. : $(\text{Pd}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans $\text{HCl } 0,025 \text{ N}$.

$V_{\text{aq}} = V_{\text{or}} = 50 \text{ ml}$.

Temps d'agitation : 40 heures.

RESULTAT : échange pratiquement quantitatif.



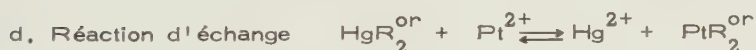
Phase org. : $(\text{PdR}_2) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans CHCl_3 .

" aq. : $(\text{Pt}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans $\text{HCl } 0,025 \text{ N}$.

$V_{\text{aq}} = V_{\text{or}} = 50 \text{ ml}$.

Temps d'agitation : 24 heures.

RESULTAT : environ 3% de PdR_2 sont échangés.



Phase org. : $(\text{HgR}_2) = 10^{-4} \text{ M}$ dans CHCl_3 .

" aq. : $(\text{Pt}^{2+}) = 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{HCl } 0,04 \text{ N}$.

$V_{\text{aq}} = V_{\text{or}} = 50 \text{ ml}$.

Temps d'agitation : jusqu'à 48 heures (voir fig.20).

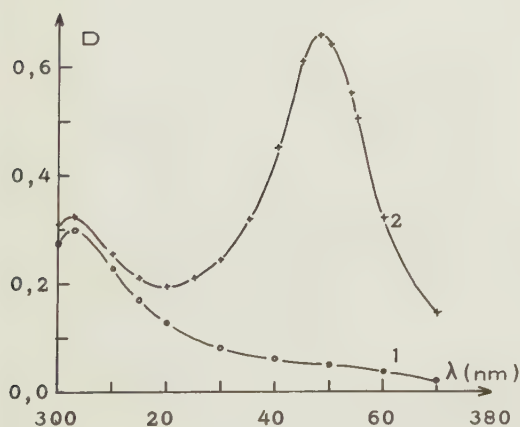


Fig.20. Spectres concernant la réaction d'échange (d).

1. $\text{HgR}_2 \ 10^{-4} \text{ M}$ dans CHCl_3

2. $\text{HgR}_2 + \text{Pt}^{2+}$ (réaction d) après 48 h. d'agitation.

Pour la réaction d'échange d ; $K_{eq} = 10^{-1}$. C'est à dire:

$$\log E_{PtR_2}^I = \log E_{HgR_2}^I - 1$$

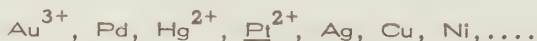
$$\text{ou} \quad \log E_{PtR_2} - \log \alpha_{Pt(Cl)} = \log E_{HgR_2} - \log \alpha_{Hg(Cl)} - 1$$

$$\text{or} \quad \log \alpha_{Pt(Cl)} \simeq \log \alpha_{Hg(Cl)}$$

$$\text{car} \quad \log \beta_4 (HgCl_4^{2-}) = 16,2 \quad \text{et} \quad \log \beta_4 (PtCl_4^{2-}) = 16$$

Donc la constante d'extraction de $Pt(DDC)_2$ est très proche de celle du complexe mercurique. Nous ne connaissons pas la constante d'extraction du complexe $Hg(DDC)_2$ mais on peut l'estimer assez voisine de la constante d'extraction du complexe $Hg(EDC)_2$ donnée par STARY (1968), $\log E = 44,36$, dans CCl_4 . Ainsi pour $Pt(DDC)_2$ nous avons une constante d'extraction $\log E = 43$, valeur qui est en accord avec celle obtenue par l'échange du complexe $Cu(DDC)_2$ avec Pt^{2+} .

D'après les résultats obtenus par les réactions d'échange chélates-métal nous plaçons le Pt^{2+} comme suit dans l'ordre donné par ECKERT.



Dans cette série nous avons aussi ajouté Pd et Au^{3+} car les échanges entre $Pd(DDC)_2$ - Au^{3+} et $Hg(DDC)_2$ -Pd ont montré que Au^{3+} déplace Pd de son complexe et Pd déplace Hg de son complexe.

Selon DIAMOND et TUCK (1960) les cations de même charge et de même type de coordinat montrent un ordre similaire pour leur facilité d'extraction, indépendant de la nature du solvant et de l'agent complexant. L'ordre d'extraction dépend de l'ordre de formation du du complexe, don du K_{MRn} . Pour les métaux de transitions bivalents ils donnent l'ordre suivant :



III.4.2. CONDITIONS D'EXTRACTION DE $Pt(PDC)_2$ ET $Pt(DDC)_2$ EN PRESENCE D'AGENTS COMPLEXANTS.

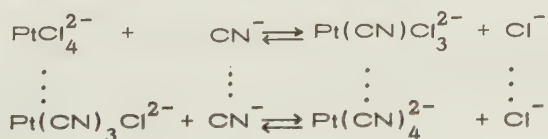
Les constantes d'extraction très élevées de $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ montrent la possibilité d'extraction du Pt^{2+} en présence de divers agents complexants (Cl^- , Br^- , I^- , EDTA, Citrate, Tartrate, SCN^-). L'extraction du (Pt^{2+}) = $5.10^{-5} M$ avec (DDC) = $2.10^{-3} M$ est quantitative en présence de ces agents complexants à la concentration de 0,1 M, à condition de laisser la réaction s'accomplir pendant un temps de réaction assez long ou bien de chauffer la solution de $Pt^{2+} + R^- +$ agents complexants à ébullition pendant 3 minutes. Nous avons choisi de laisser les solutions pendant un temps de réaction variant entre 16 et 24 heures.

Dans ces conditions seul l'ion cyanure (CN^-) s'est révélé capable de masquer la réaction de complexation du Pt^{2+} avec PDC et DDC dans certains conditions de pH.

Nous avons étudié la complexation du Pt^{2+} par PDC et DDC en présence de CN^- théoriquement et pratiquement.

Etant donné qu'on ne connaît pas toutes les constantes de stabilité des complexes $Pt-CN$, à par β_4 du complexe $Pt(CN)_4^{2-}$, on ne peut calculer d'une manière précise les conditions d'extraction et de masquage du PtR_2 en présence de l'ion CN^- en fonction du pH. Néanmoins en faisant la supposition que, dans les conditions expérimentales, le complexe $Pt(CN)_4^{2-}$ domine et qu'il n'y a pas de formation de complexes mixtes du genre $PtX_m(CN)_n^{2-}$ (X = halogènes et $m + n = 4$), ni $PtR(CN)_2^{2-}$ nous avons établi les diagrammes ci-dessous (fig. 21, 22, et 23).

Au sujet des complexes mixtes SILLÉN (1971) mentionne l'existence du complexe $Pt(CN)_4X_2^{2-}$. Ce complexe est un terme intermédiaire des réactions suivantes :



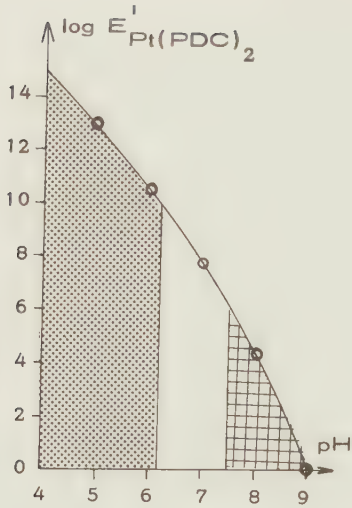


Fig.21. $\text{Log } E_{\text{Pt(PDC)}_2}^I$ en fonction du pH.

Conditions :

$$(\text{CN})_{\text{tot}} = 10^{-1} \text{ M}$$

$$(\text{R})_{\text{tot}}^{\text{or}} = 10^{-4} \text{ M}$$

Conclusions:

$\text{pH} < 6,2$ extraction totale.

$\text{pH} > 7,5$ masquage total.

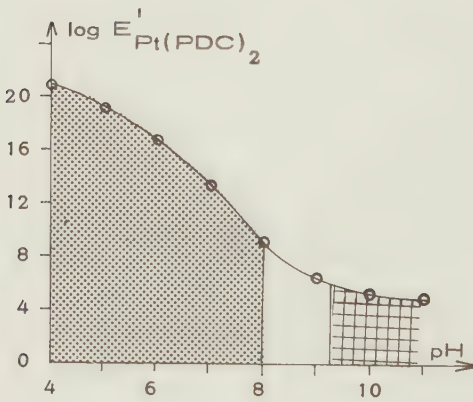


Fig.22. $\text{Log } E_{\text{Pt(PDC)}_2}^I$ en fonction du pH.

Conditions :

$$(\text{CN})_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$(\text{R})_{\text{tot}}^{\text{or}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Conclusions:

$\text{pH} < 8$ extraction totale.

$\text{pH} > 9,3$ masquage total.

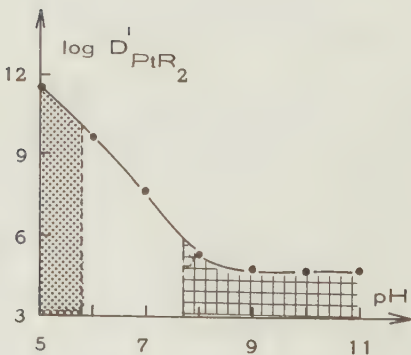


Fig.23. $\text{Log } E_{\text{Pt(DDC)}_2}^I$ en fonction du pH.

Conditions :

$$(\text{CN})_{\text{tot}} = 10^{-1} \text{ M}$$

$$(\text{R})_{\text{tot}}^{\text{or}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Conclusions :

$\text{pH} < 5,8$ extraction totale.

$\text{pH} > 7,7$ masquage total.

Ces calculs ne sont exacts que si en solution aqueuse le complexe $Pt(CN)_4^{2-}$ domine dans les conditions données plus haut. Or la possibilité de formation des complexes mixtes $PtX_m(CN)_n^{2-}$ ou bien des complexes mixtes chargés négativement du type $PtR(CN)$, $PtRX(CN)$ ne laisse pas prévoir d'une manière précise les conditions d'extraction des complexes $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ en présence de l'ion CN^- . Pour cette raison nous avons étudié expérimentalement l'extraction de ces complexes pour diverses concentrations de CN^- et en fonction du pH.

III.4.2.1. EXTRACTION DU $Pt(DDC)_2$ EN PRESENCE DE CN^- (pH = 8,2).

Procédé expérimental :

Nous avons préparé, dans des tubes en polyéthylène, 10 ml des solutions suivantes :

Sol. A : (R) = $2 \cdot 10^{-3}$ M + tampon de pH = 8,2.

" B : $(Pt^{II}) = 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-5}$ M + tampon 8,2 + (R) = $2 \cdot 10^{-3}$ M

" C : $(Pt^{II}) = 4 \cdot 10^{-5}$ M + (KCN) variable + tampon 8,2 +
(R) = $2 \cdot 10^{-3}$ M.

La mise en solution des différents composés se fait dans l'ordre indiqué. Nous laissons les solutions, après avoir bien fermé les tubes, pendant 18 à 24 heures. Avec des temps de réactions plus longs (8 jours) nous avons obtenu les mêmes résultats. A pH = 8,2 $\alpha_{R(t)}$ du réactif est négligeable. Après le temps de réaction, transvaser les solutions dans des ampoules à robinet, rincer les tubes avec de l'eau bidistillée (2 fois 5 ml) que l'on ajoute aux solutions mères. Ensuite ajouter 20 ml de $CHCl_3$ et extraire le complexe en agitant 30 minutes. On jette la phase aqueuse et lave la phase organique avec 20 ml de NaOH 0,1 N afin de chasser toute trace de réactif libre dans la phase organique. Les phases organiques sont filtrées et les densités optiques mesurées à 348 nm contre celles provenant des solutions A. Celles obtenues à partir des solutions B nous permettent

de tracer une droite d'étalonnage qui servira à déterminer les quantités de Pt(DDC)_2 dans les phases organiques obtenues à partir des solutions C. Le tableau et le diagramme (fig.24) suivant donnent les résultats obtenus sous forme $\% E = f(\text{CN}^-)$.

Log (CN^-) :	-4,0	-3,7	-3,0	-2,3	-2,0	-1,3	-1,0
$\% E$:	99,5	99,0	94,7	83,4	71,5	36,0	24,2

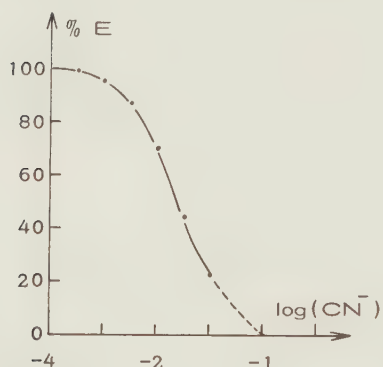


Fig.24. $\% E = f(\text{CN}^-)$ du complexe Pt(DDC)_2 à pH 8,2.

Le diagramme (fig.24) obtenu nous permet de calculer le nombre moyen $\bar{n}$ de CN^- fixé au platine dans les conditions expérimentales.

$$D'_{\text{PtR}_2} = E'_{\text{PtR}_2} \cdot (\text{R}^-)^2 = E_{\text{PtR}_2} \cdot (\text{R}^-)^2 \cdot \alpha_{\text{Pt}(\text{CN})}^{-1} \cdot \alpha_{\text{R}}^{-2}$$

A pH = constant et pour $(\text{R}^-) = \text{constant}$,

$$D'_{\text{PtR}_2} = A \cdot \alpha_{\text{Pt}(\text{CN})}^{-1} \quad \text{où } A = E_{\text{PtR}_2} \cdot (\text{R}^-)^2 \cdot \alpha_{\text{R}}^{-2} = \text{ct.}$$

$$-\log D'_{\text{PtR}_2} = \log \alpha_{\text{Pt}(\text{CN})} - \log A \quad -\log A = A' = \text{ct.}$$

$$-\log D'_{\text{PtR}_2} = A' + \log [1 + (\text{CN}^-) \beta_1 + \dots + (\text{CN}^-)^n \beta_n]$$

$$\text{Car } \alpha_{\text{Pt}(\text{CN})} = 1 + (\text{CN}^-) \beta_1 + \dots + (\text{CN}^-)^n \beta_n$$

Dans l'équation de $\alpha_{\text{Pt}(\text{CN})}$ en négligeant les premiers termes

devant le dernier, car généralement $\beta_n \gg \beta_1$, nous obtenons

$$-\log D'_{\text{PtR}_2} = A' + \log (\text{CN}^-)^n \beta_n = A' + n \log (\text{CN}^-) + \log \beta_n$$

Cette équation est celle d'une droite dont la pente est égale à $\bar{n}$, le nombre de CN^- combinés au platine.

$$\frac{-\delta \log D'_{\text{PtR}_2}}{\delta \log (\text{CN}^-)} = \bar{n}$$

Nous avons tracé la droite $-\log D'_{\text{PtR}_2} = f(\log (\text{CN}^-))$ qui est représentée dans le diagramme (fig.25) dont la pente calculée par l'équation de la droite de régression nous donne une valeur $\bar{n} = 0,92$.

Compte tenu des erreurs analytiques, on peut dire que le complexe Pt-CN dominant contient 1 mole de CN^- par mole de Pt. Autrement dit dans les conditions de l'expérience, il se forme le complexe chargé non-extractible suivant l'équation :



$$K_1 = \frac{\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}_3^{2-} (\text{Cl}^-)}{(\text{PtCl}_4^{2-}) \cdot (\text{CN}^-)}$$

K_1 = constante de stabilité du complexe $\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}_3^{2-}$.

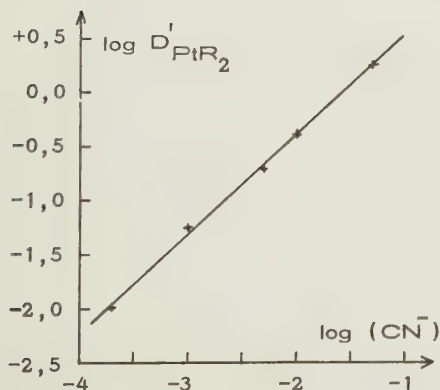


Fig.25. Constante de partage conditionnelle de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en fonction de la concentration de CN^- à pH = 8,2.

Nous avons calculé K_1 à partir de la connaissance de $\alpha_{Pt(CN)}$ déterminé comme suit :

$$\begin{aligned}\alpha_{Pt(CN)} &= 1 + (CN^-) \cdot K_1 \\ &= 1 + \frac{(CN^-)_{tot}}{\alpha_{CN(H)}} \cdot K_1 \approx \frac{(CN^-)_{tot}}{\alpha_{CN(H)}} \cdot K_1\end{aligned}$$

D'autre part ,

$$\alpha_{Pt(CN)} = E_{PtR_2} \cdot (R^-)^2 / \alpha_R^2 \cdot D'$$

Pour $(CN^-) = 10^{-2} \text{ M}$ $\alpha_{Pt(CN)} = 10^{35,0}$

D'où $K_1 = 10^{38,0}$

III.4.2.2. EXTRACTION DU $Pt(PDC)_2$ ET $Pt(DDC)_2$ EN PRESENCE DE (CN^-) CONSTANT EN FONCTION DU pH.

L'étude de l'extraction du $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$, en présence de CN^- comme agent complexant, en fonction du pH a été faite selon le procédé décrit lors de l'étude du $\% E = f(CN^-)$. Les complexes extraits sont déterminés au moyen d'une droite d'étalonnage obtenue comme précédemment. Nous donnons ci-dessous les solutions préparées.

Solution	(Pt^{II})	(CN^-)	$(APDC)$	$(ADDC)$
I	$4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	10^{-2} M	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	-
II	"	"	-	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
III	"	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	-	"

Temps de réaction = 24 heures.

" d'agitation = 30 minutes.

Vaq = Vor.

La phase organique est lavée après extraction et filtrée dans des cuves (1 cm). Les densités optiques sont mesurées contre les blancs préparés de la même manière. La mesure de pH de la phase aqueuse se fait après extraction. Le diagramme ci-dessous (fig.26) représente les résultats sous forme de $\% E = f(\text{pH})$ pour diverses concentrations de CN^- .

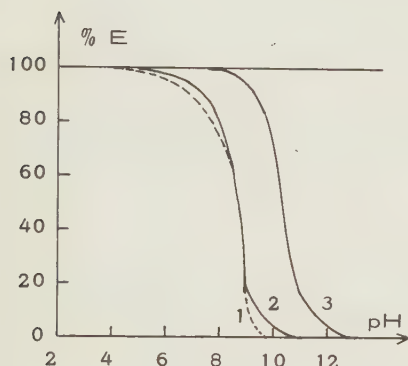


Fig.26. $\% E$ des complexes $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ et $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en fonction du pH. $(\text{CN}^-) = \text{ct.}$

1. $\% E$ de $\text{Pt}(\text{PDC})_2$, $(\text{CN}^-) = 10^{-2} \text{ M}$
2. $\% E$ de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$, " = "
3. $\% E$ de " , " = 2.10^{-4} M .

Comme on peut le voir sur le diagramme (fig.26), dans les conditions expérimentales :

1. Extraction totale si $\text{pH} \leq 4$
Masquage total si $\text{pH} \geq 10$
2. Extraction totale si $\text{pH} \leq 5$
Masquage total si $\text{pH} \geq 12$
3. Extraction totale si $\text{pH} \leq 6,5$
Masquage total si $\text{pH} \geq 13$

Nous avons fait les mêmes expériences que plus haut avec $(\text{CN}^-) = 0,1 \text{ M}$, pour $\text{pH} = 7$; dans ce cas l'extraction des complexes $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ et $\text{Pt}(\text{DDC})_2$, avec $(\text{R}^-) = 2.10^{-3} \text{ M}$, est totalement masquée.

III.5. CONCLUSIONS.

Pt^{II} forme des complexes très stables avec les dérivés PDC et DDC. Ce qui permet son extraction en présence de divers agents complexants (Cl^- , Br^- , I^- , EDTA, Citrate, Tartrate, SCN^-). Seul l'ion CN^- est capable, dans certaines conditions de pH, de masquer ces réactions de complexation et d'extraction.

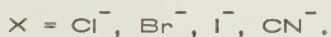
CHAPITRE IV

COMPOSITION DES COMPLEXES PLATINE - DITHIOCARBAMATES ET LEUR STABILITES.

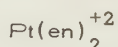
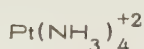
IV.1 INTRODUCTION

Le platine présente, principalement, deux états d'oxydation : Pt^{II} et Pt^{IV} qui forment en solution aqueuse des complexes anioniques et cationiques.

Complexes anioniques

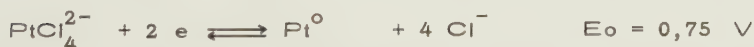
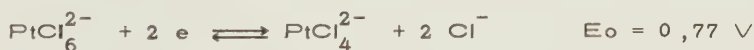


Complexes cationiques

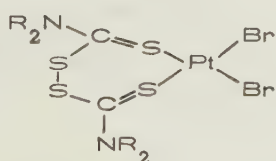


en = éthylènediamine

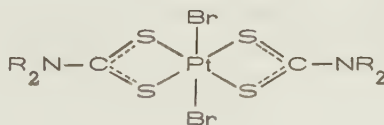
En solution aqueuse le platine se trouve rarement sous forme d'ion libre. Lorsqu'on met en solution du platine métallique, par dissolution dans l'eau régale ou par des fusions oxydantes (avec Na_2O_2 par exemple), ou par chlorination à chaud, il se forme l'ion Pt^{IV} . Par réduction des sels de Pt^{IV} , on peut obtenir les sels de Pt^{II} correspondants suivant les réactions :



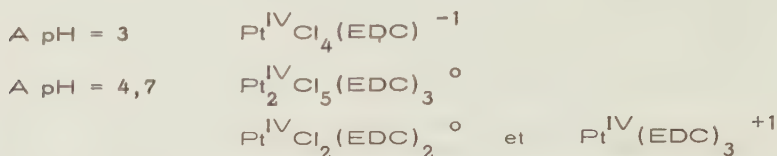
Quant à la chimie des dithiocarbamates de platine, elle est très peu connue et la vraie nature des complexes dithiocarbamates- Pt^{II} ou Pt^{IV} est incertaine. COUCOUVANIS (1970) parle de l'existence des structures suivantes pour le complexe $Pt^{II}Br_2(MDC)_2$ où MDC = ion diméthyldithiocarbamate.



ou



BOBTELSKY et EISENSTANDER (1957) stipulent, après des études conductimétriques, l'existence des complexes suivants, obtenus par la réaction du Pt^{IV} avec le diéthylthiocarbamate.



où EDC = ion diéthylthiocarbamate.

Les mêmes auteurs parlent également de l'existence des complexes diéthylthiocarbamates chargés et non chargés de Au^{III} , de Hg^{II} et du complexe $Pd(EDC)_2$ non chargé.

D'autre part, divers auteurs (BODE 1954a, TULYUPA et coll. 1968) qui ont étudié la séparation du Pt^{IV} avec le diéthylthiocarbamate et n-dibutylthiocarbamate respectivement, observent une extraction partielle des complexes. Pour expliquer l'extraction incomplète du Pt^{IV} avec ces dithiocarbamates, on peut avancer deux hypothèses :

I. Avec Pt^{IV} , DDC et EDC forment un mélange de complexes chargés et non chargés, ces derniers étant non extractibles par les solvants organiques non polaires. Ce qui expliquerait pourquoi l'extraction est incomplète.

II. Une deuxième hypothèse que nous avançons est la suivante : Le Pt^{IV} est d'abord réduit en Pt^{II} qui donnera le complexe extractible PtR_2 . Si cette réduction n'est pas quantitative l'extraction ne l'est évidemment pas non plus.

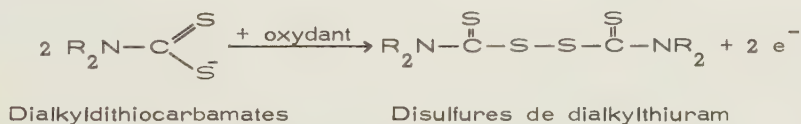
Nous avons cherché à savoir la nature exacte des complexes formés à partir de Pt^{IV} et Pt^{II} en utilisant les DDC et PDC. Les expériences préliminaires effectuées avec ces deux complexants nous ont montré, dans des conditions expérimentales identiques, une meilleure extraction du Pt^{IV} avec PDC qu'avec DDC. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse no. II quand on sait que PDC est un réducteur plus fort que DDC. En effet, les propriétés réductrices des dithiocarbamates sont connues et utilisées même pour leur

dosage par iodométrie. HULANICKI (1967) donne l'ordre suivant pour le pouvoir réducteur des dithiocarbamates (classés selon l'amine correspondante).

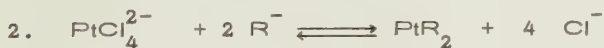
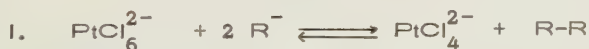
pipérazine > morpholine > pyrrolidine > diméthylamine > thiazone > piperidine > diéthylamine $\propto$ n - dibutylamine.

Remarque : la place de la n- dibutylamine est une estimation personnelle.

Les oxydants courants, comme I_2 , Br_2 , H_2O_2 , etc., oxydent en solution aqueuse les dérivés dialkyldithiocarbamates selon l'équation (COTTON et WILKINSON - 1972) :



Nous pensons que, lorsqu'on ajoute une solution de dialkyldithiocarbamate (R^-) à une solution de Pt^{IV} , il se passe les réactions d'oxydoréduction et de complexation selon les mécanismes ci-dessous.



La réaction globale est :



où $R-R$ = disulfure de dialkylthiuram.

En résumé, si la réduction du Pt^{IV} en Pt^{II} est complète l'extraction de Pt devrait être quantitative et ce dernier se trouverait sous forme de PtR_2 . Pour démontrer l'existence de ces réactions et l'extraction du Pt sous forme de PtR_2 , nous avons fait les expériences suivantes :

1. Spectres d'absorption, après extraction, des complexes obtenus à partir des solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} .
2. Spectres d'absorption, après extraction, des complexes obtenus à partir du Pt^{IV} en présence d'un réducteur.
3. Cinétique de formation des complexes PDC avec des solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} , par turbidimétrie.
4. Cinétique d'extraction des complexes PDC avec des solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} .
5. Diagramme de JOB du complexe obtenu par la réaction de PDC avec Pt^{IV} .
6. Diagrammes de diffraction des rayons-X des complexes PDC et DDC précipités à partir des solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} .

IV.2. ETUDE DE LA FORMATION ET DE L'EXTRACTION DES COMPLEXES Pt^{IV} , Pt^{II} -PDC, DDC EN PHASE AQUEUSE ET ORGANIQUES ($CHCl_3$).

IV.2.1. SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPLEXES $Pt^{II,IV}$ -PDC ET $Pt^{II,IV}$ -DDC DANS LA PHASE ORGANIQUE :

Nous avons établi les spectres d'absorption des complexes PDC et DDC en complexant Pt^{II} et Pt^{IV} avec un excès de réactif et en les extrayant dans le chloroforme.

Procédé expérimental : Mettre dans des tubes en verre 0,1ml à 0,5 ml des solutions de Pt^{IV} 10^{-3} M et Pt^{II} 10^{-3} M. Ajouter 5 ml de tampon $pH=8$ et 2 ml d'une solution de APDC et ADDC 10^{-2} M. Compléter le volume à 10 ml avec de l'eau bidistillée. Ce qui nous donne les concentrations suivantes :

Pt^{II} de 10^{-5} M à 5.10^{-5} M avec (APDC) = (ADDC) = 2.10^{-3} M

Pt^{IV} " " " " " "

pour chaque tube. On prépare des solutions de blanc de la même façon.

On plonge les tubes, placés sur un support, dans un bain-marie bouillant et on les laisse 30 minutes. La température mesurée à l'intérieur des tubes est de 90° C. Après refroidissement des solutions on extrait les complexes par 10 ml de chloroforme en agitant 60 minutes. Les phases organiques sont lavées avec 10 ml d'une solution de NaOH 0,1 N et on fait le spectre d'absorption dans des cuves en quartz en mesurant les densités optiques contre le blanc, (spectres 1,2,3 et 4, fig. 27 a et 27 b).

Les spectres obtenus en partant du Pt^{II} ou Pt^{IV} ont exactement la même allure avec

Absorption maximum :	347 nm				$Pt^{II,IV}$ - PDC
	348 nm	"	"	"	$Pt^{II,IV}$ - DDC
Absorption minimum :	315 nm	"	"	"	$Pt^{II,IV}$ - PDC
	320 nm	"	"	"	$Pt^{II,IV}$ - DDC

Coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 25.000 \pm 1000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
identique pour tous ces complexes.

Ces résultats nous laissent supposer que :

- a. - Ou les complexes obtenus à partir de Pt^{II} et Pt^{IV} , s'ils sont différents, ne sont pas distinguables par leurs spectres d'absorption,
- b. - Ou bien il s'agit d'un seul et même complexe, à savoir PtR_2 qui est formé et extrait dans les conditions expérimentales.

Nous avons répété cette expérience à différents p^H , de 0 à 10, avec Pt^{II} et Pt^{IV} et obtenu toujours le même résultat. S'il se formait, pour certaines valeurs de pH en présence d'un excès de réactif, des complexes chargés avec Pt^{IV} , on devrait trouver des rendements d'extraction variables

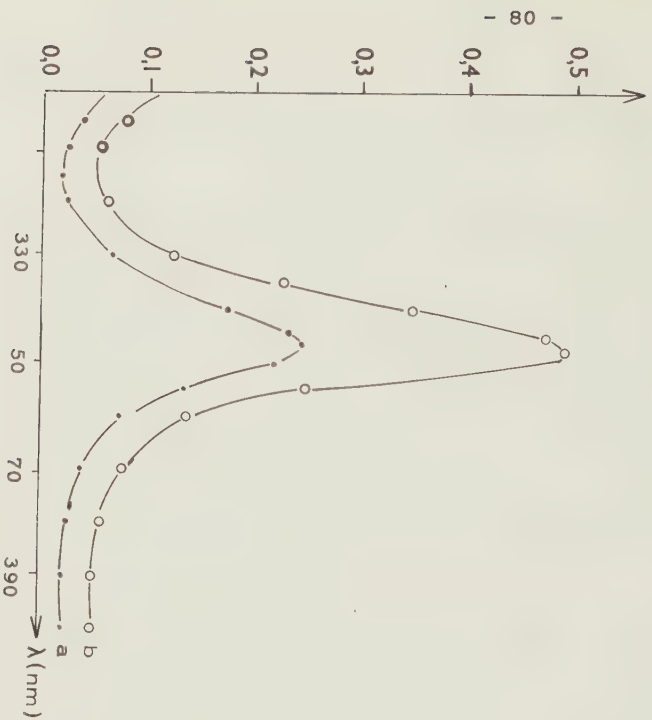
Fig. 27 a

1. Spectre d'absorption du
complexe $Pt^{IV} - PDC$

a. $(Pt^{IV}) = 10^{-5} M$

b. $(Pt^{IV}) = 2 \cdot 10^{-5} M$

$\epsilon = 25.000 \pm 1000 \text{ m} \cdot \text{le}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



2. Spectre d'absorption du
complexe $Pt^{II} - PDC$.

a. $(Pt^{II}) = 10^{-5} M$

b. $(Pt^{II}) = 2 \cdot 10^{-5} M$

$\epsilon = 25.000 \pm 1000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

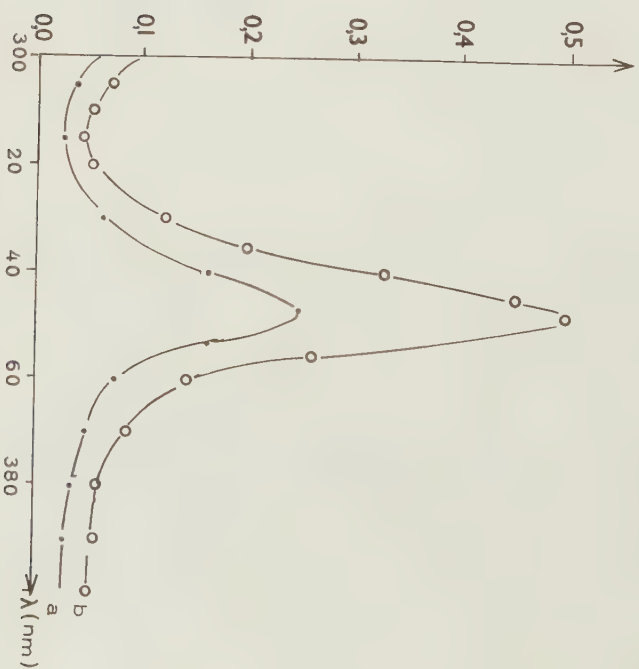


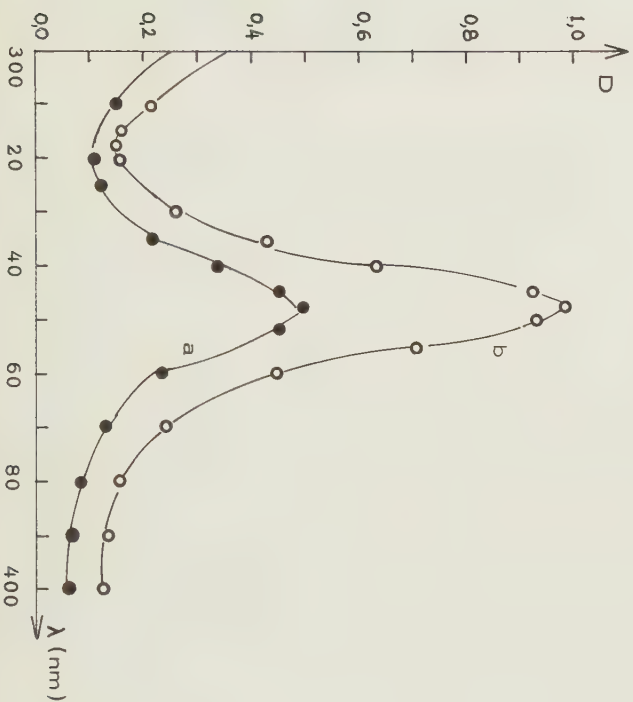
Fig. 27 b

3. Spectre d'absorption du
complexe $Pt^{II} - DDC$.

a. $(Pt^{II}) = 2 \cdot 10^{-5} M$

b. $(Pt^{II}) = 4 \cdot 10^{-5} M$

$\epsilon = 25.000 \pm 1000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

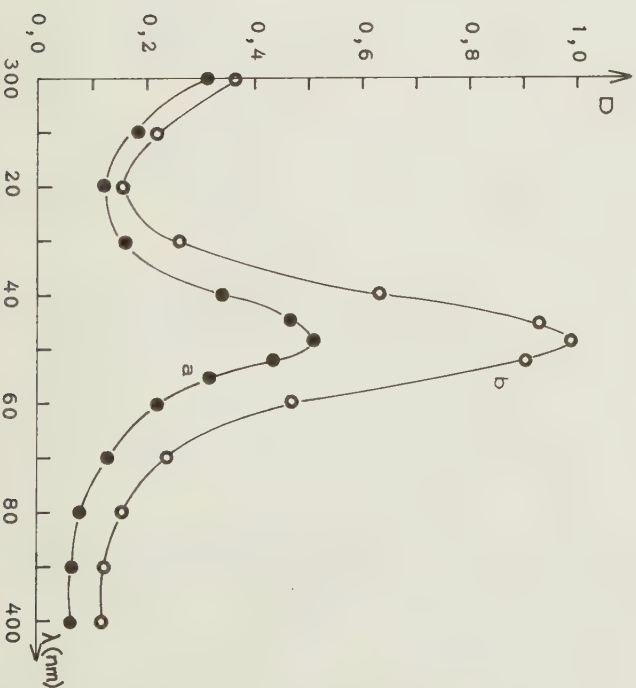


4. Spectre d'absorption du
complexe $Pt^{IV} - DDC$.

a. $(Pt^{IV}) = 2 \cdot 10^{-5} M$

b. $(Pt^{IV}) = 4 \cdot 10^{-5} M$

$\epsilon = 25.000 \pm 1000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



selon ces pH. Or, tel n'est pas le cas; l'extraction du Pt^{IV} se faisant quantitativement en présence d'un excès de réactif lors que la réaction de complexation est complète.

Au lieu de chauffer les solutions préparées comme précédemment, nous les avons laissées, à la température ambiante, environ $24^{\circ} C$, pendant 24 heures puis extraites comme précédemment. Les résultats obtenus sont les mêmes.

Il apparait donc que l'extraction totale ou partielle du Pt^{IV} ne dépend que de la cinétique de formation et d'extraction et non de la présence des complexes chargés non-extractibles. D'ailleurs, selon HULANICKI (1967) l'hétérométrie utilisée par BOBTELSKY et coll. pour étudier la composition des complexes $Pt^{IV} - EDC$, ne semble pas être une méthode assez précise pour ce genre d'investigation et les cassures des courbes obtenues peuvent correspondre non seulement aux changements de compositions chimiques mais également aux changements de la nature physique du précipité (structure par exemple).

IV.2.2. CINETIQUE DE FORMATION DES COMPLEXES $Pt^{II,IV} - PDC$ EN SOLUTION AQUEUSE.

Une méthode très simple, mais peu précise, qui donne néanmoins des indications utiles sur la vitesse de formation des complexes $Pt^{II,IV} - PDC$ en solution aqueuse, est la turbidimétrie.

Un rayonnement lumineux traversant un milieu contenant des particules en suspension est en partie absorbé. Cette absorption dépend du nombre de particules, de leur dimensions et obéit à la loi de Beer.

$$\text{Log } I/I_0 = -kt.b.C$$

où I = intensité de la lumière transmise,

I_0 = " " " " " incidente,

kt = Constante de proportionnalité dépendant des tailles et formes des particules en suspension

b = l'épaisseur optique

C = concentration de masse (nombre de particule /
unité de volume)

L'exactitude des mesures turbidimétriques est faible, comparée aux autres méthodes spectrophotométriques, ceci à cause de la difficulté d'obtenir des suspensions stables et reproductibles. Mais lorsque les solutions sont suffisamment diluées on peut obtenir des suspensions stables pendant quelques heures.

Nous avons étudié la cinétique de la formation des complexes de $Pt^{II,IV}$ -PDC, très peu solubles dans l'eau, en suivant l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure de la formation des complexes en fonction du temps.

Procédé expérimental : Mettre dans des ballons jaugés de 10 ml des solutions aqueuses de sels de Pt^{IV} (H_2PtCl_6) et Pt^{II} (K_2PtCl_4) de façon à avoir une concentration de $5 \cdot 10^{-5} M$. Ajouter 5 ml de solution tampon (pH=2) et une solution de APDC en concentration stoechiométrique. Les solutions ainsi préparées sont mises dans des cuves en quartz (1 cm) et les densités optiques mesurées contre les blancs à 347 nm, en fonction du temps. Nous donnons ci-dessous les courbes obtenues (fig. 28)

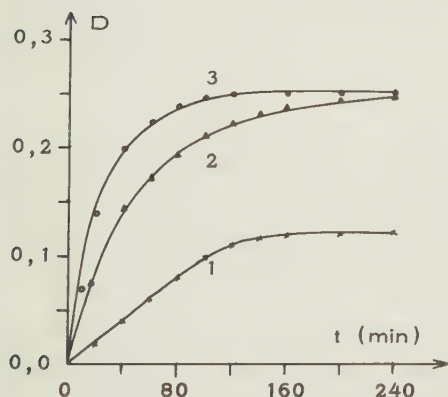


Fig.28. Cinétique de formation des complexes $Pt^{II,IV}$ avec PDC à 20°C.

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1. $(Pt^{IV}) = 5 \cdot 10^{-5} M$, | $\frac{(PDC)}{(Pt^{IV})} = 2$ |
| 2. " = " " | " = 4 |
| 3. $(Pt^{II}) = 5 \cdot 10^{-5} M$ | " = 2 |

Les courbes de la fig (26) peuvent être expliquées en formulant deux hypothèses :

1. Les complexes formés par la réaction de PDC avec Pt^{II} et Pt^{IV} , en concentrations égales sont identiques puisqu'à l'équilibre nous obtenons la même densité optique (courbes 2 et 3) dans les deux cas. Le fait que la réaction est plus lente avec Pt^{IV} s'explique par deux réactions successives; la réduction de Pt^{IV} en Pt^{II} et la complexation du Pt^{II} ainsi formé, la réaction globale nécessitant 4 moles de PDC par mole de Pt^{IV} pour la formation de la même quantité de complexe obtenu avec 2 moles de réactif par mole de Pt^{II} .

2. Il y a formation d'un complexe PtR_4 par la réaction de PDC avec Pt^{IV} . Mais si on montre par d'autres méthodes, en particulier par diffraction aux rayons-X, que le complexe PtR_4 n'est pas formé, la première hypothèse sera confirmée apportant ainsi une preuve de plus à l'hypothèse de la réduction du Pt^{IV} en Pt^{II} suivie de la complexation qui donne PtR_2 .

Une autre observation que l'on peut faire en comparant les courbes 2 et 3 est celle-ci : s'il y a réduction, dans les conditions de l'expérience, elle se fait à une vitesse à peu près égale à celle de la complexation puisque l'équilibre est atteint en 120 minutes dans le système $Pt^{II} + 2 \text{ PDC}$ et en 240 minutes dans le système $Pt^{IV} + 4 \text{ PDC}$.

IV.2.3. CINETIQUE D'EXTRACTION DES COMPLEXES $Pt^{II,IV}$ -PDC

Nous avons étudié la cinétique d'extraction des complexes dans le système eau - chloroforme.

Procédé expérimental : On prépare dans des ampoules à robinet les solutions suivantes :

A. Ph. organique : 50 ml de $CHCl_3$

Ph. aqueuse : 50 ml, avec

$$Pt^{II} = 10^{-4} M$$

$$PDC = 2.10^{-4} M$$

$$pH = 2 \text{ (ajusté par 20 ml de sol. tampon.)}$$

B. Ph. organique : 50 ml de CHCl_3

Ph. aqueuse : 50 ml, avec

$$\text{Pt}^{\text{IV}} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{PDC} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2 \text{ (comme A).}$$

$T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$ pour les deux systèmes.

Les systèmes A et B sont agités par l'agitateur mécanique. A divers intervalles de temps, on prélève 5 ml de chaque phase et on mesure la densité optique de la phase organique filtrée dans des cuves en quartz (1 cm) contre un blanc, à 348 nm. Les résultats obtenus sont représentés dans le diagramme (fig. 29).

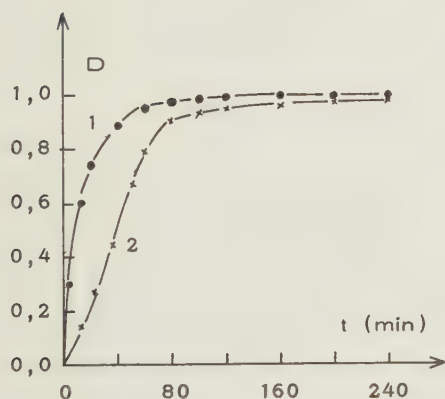


Fig. 29. Cinétique d'extraction des complexes $\text{Pt}^{\text{II,IV}}$ -PDC dans le système eau- CHCl_3 , à $\text{pH} = 2$ et $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$.

$$1. (\text{Pt}^{\text{II}}) = 10^{-4} \text{ M} \quad \frac{(\text{PDC})}{(\text{Pt}^{\text{II}})} = 2$$

$$2. (\text{Pt}^{\text{IV}}) = 10^{-4} \text{ M} \quad \frac{(\text{PDC})}{(\text{Pt}^{\text{IV}})} = 4$$

On sait que la vitesse d'extraction des complexes dépend des vitesses des réactions chimiques se produisant dans le système d'extraction et en particulier de la vitesse avec laquelle le complexe extractible est formé et de la vitesse de transfert du complexe entre les deux phases. En comparant les courbes turbidimétriques du diagramme (28) et les courbes d'extraction, établies dans les mêmes conditions de pH et de T, il est aisé de voir que la vitesse d'extraction est pratiquement égale à celle de formation des complexes.

Par conséquent le transfert de masse ne joue pas de rôle dans l'extraction de ces complexes. Ceci nous permet d'introduire le réactif dans la phase aqueuse, d'attendre pendant un temps t_r (temps de réaction) et d'extraire ensuite le métal en agitant quelques minutes au lieu d'utiliser des temps d'agitation assez longs.

IV.2.4. NOMBRE MOYEN DE COORDINAT DANS LA REACTION DE COMPLEXATION DU Pt^{IV} AVEC PDC.

Le nombre moyen de coordinat ($\bar{n}$) est défini par l'équation suivante (RINGBOM 1967) :

$$\bar{n} = (R)_{tot} - (R)/(M)_{tot}.$$

où $(R)_{tot}$ = concentration totale du réactif,
 $(M)_{tot}$ = " " de l'ion métallique,
 (R) = " du réactif libre à l'équilibre.

On montre que pour des complexes mononucléaires $\bar{n}$ ne dépend pas de la concentration du métal mais uniquement de celle du réactif.

En travaillant avec des concentrations de Pt^{IV} allant de 10^{-5} M à 10^{-4} M nous n'avons pas observé la formation de complexes polynucléaires dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous. Il est vrai que, en général, les complexes polynucléaires se forment pour des concentrations élevées de l'ion métallique. La courbe, ci-dessous, obtenue pour $(Pt^{IV}) = 2.10^{-5}$ M ne se déplace pas lorsqu'on fait varier la concentration du Pt^{IV} jusqu'à 10^{-4} M. Nous n'avons pas étudié ce qui arrive au delà de cette concentration.

Procédé expérimental : Préparer dans des ballons jaugés de 10 ml les solutions suivantes :

$$(Pt^{IV}) = 2.10^{-5} \text{ M},$$

$$pH = 8 \text{ au moyen de 5 ml de solution tampon.}$$

$$(APDC) = \text{variable, de } 10^{-5} \text{ M à } 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_{aq.} = 10 \text{ ml. ajusté avec l'eau bidistillée.}$$

On a préparé 10 solutions. On laisse les solutions reposer pendant un temps de réaction $t_r = 24$ heures. Au bout de ce laps de temps on les transvase dans des ampoules à robinet, on rince les ballons avec de l'eau bidistillée (2 fois 5 ml) que l'on ajoute aux solutions mères. On alcalinise avec 1 ml de NaOH 1 N afin de retenir l'excès de réactif n'ayant pas réagi dans la phase aqueuse.

On extrait avec 20 ml de CHCl_3 et on mesure à 347 nm contre CHCl_3 pur. L'excès de réactif restant dans la phase aqueuse est complexé par une solution de $\text{Cu}^{\text{II}} 10^{-2}$ M et dosé à 436 nm sous forme de son complexe cuivrique au moyen d'une droite d'étalonnage obtenue préalablement. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus sous forme d'un diagramme qui représente $\bar{n} = f (\log (\text{PDC})_{\text{tot.}})$. Nous avons calculé $\bar{n}$ de deux manières

1. En mettant les valeurs de (R^-) obtenues par le dosage sous forme de son complexe cuivrique, (courbe 1).

2. En mettant la valeur de (R^-) calculée selon l'hypothèse :



Dans ce cas $(\text{R}^-) = (\text{R})_{\text{tot}} - 4 (\text{PtR}_n^-)$

$(\text{R})_{\text{tot}}$ est connue, c'est la quantité mise en solution et (PtR_n^-) est calculée en se basant sur la densité optique mesurée et sur

$\epsilon = 25000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. (courbe 2.)

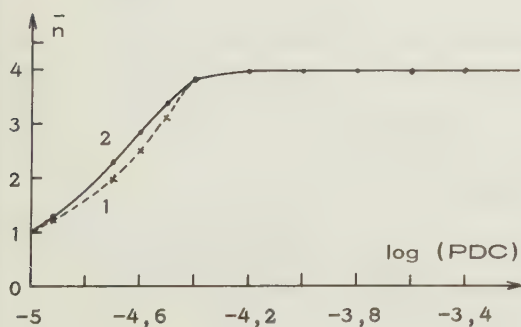


Fig.30.Variation du nombre de coordinat moyen en fonction du $\log (\text{PDC})$.

1. (R^-) dosé sous forme de



2. (R^-) calculé selon l'équation

$$(\text{R}^-) = (\text{R})_{\text{tot}} - 4 (\text{PtR}_n^-)$$

Les deux courbes coïncident pratiquement et nous donnent $\bar{n} = 4$ à l'équilibre. La différence entre les deux courbes pour les faibles valeurs de $(R)_{\text{tot}}$ est probablement due à une décomposition, par oxydation, du réactif libre pendant les 24 heures de temps de réaction.

Quoi que ces courbes ne nous indiquent pas clairement s'il se forme le complexe PtR_2 ou PtR_4 , elles nous montrent, par contre, qu'à l'équilibre il n'y a pas de complexes chargés non extractibles.

La courbe de JOB établi par le même procédé, après complexation et extraction, nous permet d'arriver aux mêmes conclusions (fig.31)

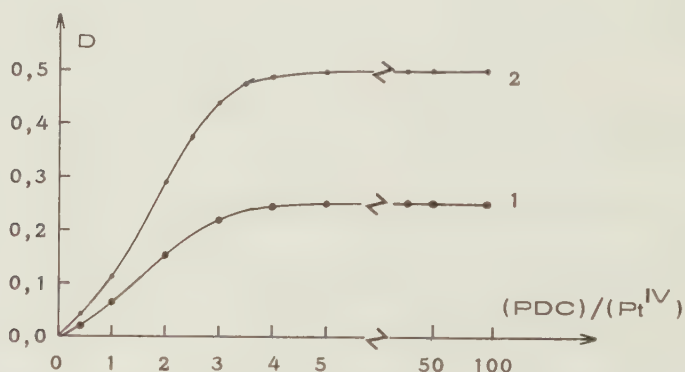


Fig.31. Variation de la densité optique (D) du complexe Pt^{IV} -PDC en fonction du rapport $(PDC)/(Pt^{IV})$.

1. $(Pt^{IV}) = 10^{-5} M.$

2. $(Pt^{IV}) = 2 \cdot 10^{-5} M.$

$pH = 8$

$T = 20 \pm 1^\circ C.$

Système eau- $CHCl_3$, $V_{aq} = V_{or}.$

Les deux courbes de JOB ne présentent pas de cassure nette pour le rapport $(PDC)/(Pt^{IV}) = 4$ (cas où il y aurait la formation de PtR_4), mais une inflexion, ce qui fait penser qu'il y a une réduction.

IV.2.5. DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS-X DES ADDC, APDC, $\text{Pt}^{\text{II-IV}}\text{-DDC}$ et $\text{Pt}^{\text{II-IV}}\text{-PDC}$.

Finalement, nous avons précipité les complexants (ADDC, APDC) et les complexes $\text{Pt}^{\text{II-IV}}$ avec DDC et PDC et établi les diagrammes de diffraction des rayons-X.

Procédé expérimental :

Ajouter un excès de DDC ou PDC sur des solutions de $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{K}_2\text{PtCl}_4)$ et $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ neutralisées par une solution de $\text{NaOH-Na}(\text{CH}_3\text{COO})$. Chauffer au bain-marie pendant 1 heure. Le précipité est séparé par centrifugation et lavé jusqu'à élimination totale de l'excès du réactif (contrôlé par Cu^{II}). On sèche d'abord sous vide sur silicagel, ensuite à 60°C pendant 2 heures. Le diagramme de diffraction -X est fait au moyen d'une caméra Guinier dans les conditions suivantes :

Radiation K_α de Cu

temps d'exposition : 8 minutes.

Puissance : 40 kw, courant : 22 mA.

Caméra :

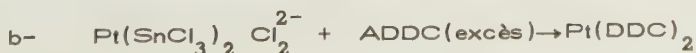
High precision, focalisant Guinier Hägg XDC-700

Les résultats, pour les complexants et les complexes, sont donnés dans les tableaux suivants (XIII, XIV, et XV).

Remarques :

1. Nous avons préparé les dérivés APDC et ADDC d'après la méthode donnée par MALISSA et SCHOEFMANN (1955) et les avons purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

2. On obtient le même diagramme (tableau XV) en précipitant $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ suivant les réactions :



Après la précipitation de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$, (a), le produit est lavé avec l'eau et séché à 60°C pendant 2 heures, tandis que celui obtenu par la réaction (b) est d'abord lavé avec l'eau, ensuite redissout dans CHCl_3 et lavé avec HCl 1 N afin d'éliminer le complexe Sn-DDC . Ensuite la phase organique est évaporé et le complexe $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ séché comme précédemment.

3. Un seul et même diagramme est obtenu lorsqu'on précipite le Pt-DDC par les réactions suivantes :



La purification des produits des réactions c et e se fait comme dans le cas 2 (a) et celle de la réaction (d) comme 2 (b).

Pour Pt^{II} et Pt^{IV} on obtient les mêmes diagrammes de diffraction, autrement dit dans les deux cas il se forme un seul complexe dont la formule est PtR_2 . La réduction du Pt^{IV} par un agent réducteur et complexation par APDC donne un complexe dont le diagramme de diffraction est le même que ceux obtenus précédemment (tableau XIV).

Nous avons complexé par APDC le complexe anionique $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ qui se forme en milieu HCl suivant les réactions ci-dessous (YOUNG et coll. - 1964) :





La composition des solutions de $\text{PtCl}_4^{2-} - \text{SnCl}_3^-$ est excessivement complexe, elle dépend des concentrations de PtCl_4^{2-} et SnCl_3^- , du pH, de la température et du vieillissement. Nous avons séparé le complexe Pt-PDC après réduction du Pt par SnCl_2 selon la réaction ci-dessus et établi le diagramme de diffraction - X. Celui-ci est identique à celui des complexes obtenus du Pt^{IV} et Pt^{II} par PDC.

Procédé expérimental :

On complexe Pt^{IV} par une solution de SnCl_2 fraîchement préparée dans HCl 2 N. Cette solution est agitée avec une solution chloroformique de PA-PDC en excès qui extrait Pt et un peu de Sn après 30 minutes d'agitation. La phase organique est séparée et lavée 3 fois avec HCl 3 N pour détruire le complexe Sn-PDC se trouvant éventuellement dans la phase organique. Ensuite la phase organique est lavée 2 fois avec NaOH 5 N pour éliminer l'excès de réactif dans la phase organique. Cette dernière est évaporée, le complexe obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, filtré et séché comme précédemment avant de faire le diagramme de diffraction- X.

Remarque : l'extraction par PDC du Pt de son complexe anionique $\text{Pt(SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ est très rapide à cause de la dissociation du complexe anionique en solution créant ainsi des sites vacants pour coordination du réactif. Les réactions de catalysation de l'hydrogénation par les complexes Pt-SnCl_3^- sont ainsi expliquées.

IV.3. CONCLUSIONS.

A la suite de ces différentes études sur la composition des complexes de Pt^{II} et Pt^{IV} avec DDC et PDC nous pouvons dire que le Pt^{II} donne avec les deux réactifs le complexe PtR_2 et que Pt^{IV} n'est extrait qu'après réduction en Pt^{II} .

Divers auteurs ont observé des phénomènes de réductions et d'oxydation dans la réaction de complexation de Ag, Au, Hg, Tl, Mo^{VI} , V^{V} , Nb^{V} , Fe, et Co (HULANICKI-1967).

TABLEAU XIII

Diagrammes de diffraction des rayons-X de n-dibutyldithiocarbamate d'ammonium et de pyrrolidindithiocarbamate d'ammonium.

Longueur d'onde : Cu K_{α} 1,54050

I/I_1 estimation visuelle.



N- DIBUTYLDITHIOCARBAMATE D'AMMONIUM

d $\text{\AA}^{\circ}$	8,570	7,832	7,528	6,570	6,081	5,808	4,761
I/I_1	100	40	100	40	100	30	50
d $\text{\AA}^{\circ}$	4,675	4,661	4,513	4,223	4,078	3,712	3,635
I/I_1	50	100	50	80	80	100	50
d $\text{\AA}^{\circ}$	3,594	3,514	3,371	3,260	3,188	3,157	2,996
I/I_1	20	20	30	60	80	60	50



PYRROLIDINDITHIOCARBAMATE D'AMMONIUM

d $\text{\AA}^{\circ}$	7,146	4,121	3,775	3,695	3,661	3,635	3,083
I/I_1	30	100	40	20	50	40	50
d $\text{\AA}^{\circ}$	2,877	2,703	2,654	2,370	2,271	2,169	2,098
I/I_1	20	10	5	10	10	5	20

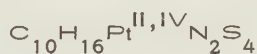
TABLEAU XIV

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS - X
DES COMPLEXES $Pt^{II,IV}$ - PDC.

$d \text{ \AA}^0$	7,528	6,278	5,277	3,775
I/I_1	100	100	100	100

Longueur d'onde Cu K_{α} 1,54050

I/I_1 estimation visuelle.



PYRROLIDINDITHIOCARBAMATE DE $Pt^{II,IV}$

$d \text{ \AA}^0$	7,528	7,420	6,278	6,154	5,277	4,805
I/I_1	100	30	100	80	100	40

d	4,761	4,689	4,100	3,945	3,775	3,002
I/I_1	30	20	90	20	100	20

d	2,974	2,893	2,778	2,730	2,598	2,517
I/I_1	20	50	40	20	20	30

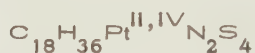
TABLEAU XV

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS - X
DES COMPLEXES $Pt^{II,IV}$ - DDC.

d Å°	8,339	7,081	5,120	4,267
I/I ₁	100	100	100	100

Longueur d'onde Cu K α 1,54050

I/I₁ estimation visuelle



N- DIBUTYLDITHIOCARBAMATE DE $Pt^{II,IV}$

d	8,339	7,081	6,985	5,765	5,405	5,331	5,120
I/I ₁	100	100	40	30	20	80	100

d	4,291	4,267	4,223	4,132	4,036	3,757	3,545
I/I ₁	80	100	80	80	80	20	80

d	2,522	3,437	3,308	2,749	2,158
I/I ₁	80	30	60	60	30

IV.4. RENDEMENT DE L'EXTRACTION:

Nous avons précédemment montré que la vitesse d'extraction du complexe PtR_2 dépendait de la vitesse de formation du complexe dans la phase aqueuse. Comme celle-ci est plutôt lente à la température ambiante (20 à 25°C), une augmentation de la température augmenterait la vitesse de formation du complexe et par conséquent son extraction. Nous n'avons pas fait d'études systématiques de l'influence de la température sur la vitesse de formation des complexes, mais les expériences ont montré qu'avec le réactif en excès, dans la phase aqueuse, 3 minutes d'ébullition ou bien 30 minutes sur le bain-marie (environ 90°C) suffisent pour la formation quantitative du complexe PtR_2 à partir de Pt^{II} ou Pt^{IV} en utilisant PDC comme réactif.

Si on utilise DDC comme réactif, la réaction avec Pt^{II} est complète dans les mêmes conditions que plus haut, mais il faut un plus grand excès de réactif que précédemment pour réduire Pt^{IV} en Pt^{II} et puis complexer. Il ne faut pas oublier que l'augmentation de la température favorise la décomposition des réactifs, cette décomposition étant en compétition avec la réaction de complexation.

L'extraction a un rendement de 100 % si le complexe est formé quantitativement en solution aqueuse. Nous avons étudié la réduction, par SO_2 , KI , et $SnCl_2$, du Pt^{IV} et son extraction par DDC suivi de sa détermination par absorption atomique avec flamme (chapitre V).

IV.5. SOLUBILITES DE $Pt(PDC)_2$ ET $Pt(DDC)_2$ DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Nous avons déterminé la solubilité de $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ dans les solvants organiques couramment utilisés pour l'extraction.

Mode opératoire : Nous avons précipité les complexes, comme précédemment (IV.2.5), lavé et séché à 60°C pendant 2 heures. Ensuite nous mettons dans des tubes un excès de complexe et environ 10 ml de solvant. Les tubes hermétiquement fermés, sont agités

pendant 1 heure sur l'agitateur mécanique. On laisse ensuite reposer 20 heures. Prélever 5 ml, mettre dans des capsules, évaporer et sécher 1 heure à 60°C et après refroidissement peser le résidu.

Nous donnons dans le tableau suivant les solubilités ainsi déterminées, à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ et ramenées à 100 ml.

TABLEAU XVI

LES CONSTANTES D'EXTRACTION (E), SOLUBILITES (S), PRODUITS DE SOLUBILITE (PS) DES COMPLEXES Pt(PDC)_2 ET Pt(DDC)_2 DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Solvant	<u>Pt(PDC)_2</u>			<u>Pt(DDC)_2</u>		
	S (gr/100 ml)	log E	log PS	S	log E	log PS
CHCl_3	$140 \cdot 10^{-3}$	38	-40,55	19,1	41	- 41,5
CCl_4	4. "	36,46	"	$222,5 \cdot 10^{-3}$	39,07	"
MIBC	3. "	36,33	"	306,0. "	39,2	"
AE	201,6 "	38,16	"	268,0 "	39,15	"
Benzène	12,4 "	36,95	"	193,4 "	39,0	"
PE	3 "	36,33	"	209,0 "	39,04	"
CAE	22 "	37,2	"	2892 "	40,18	"
DE	35 "	37,4	"	7886 "	40,61	"

A partir des solubilités des deux complexes dans CHCl_3 et des valeurs de E_{PtR_2} calculées précédemment dans le même solvant nous avons calculé le produit² de solubilité des complexes dans l'eau au moyen de l'équation :

$$E_{\text{PtR}_2} = \frac{(\text{PtR}_2)_{\text{or, sat}}}{PS}$$

et E_{PtR_2} pour divers solvants au moyen de l'équation suivante :

$$\frac{E_{\text{PtR}_2}^{\text{I}}}{E_{\text{PtR}_2}^{\text{II}}} = \frac{(\text{PtR}_2)_{\text{or, sat}}^{\text{I}}}{(\text{PtR}_2)_{\text{or, sat}}^{\text{II}}}$$

où les indices I et II indiquent le solvant I et II.

Ces valeurs, obtenues expérimentalement, nous montrent que :

a. Le dérivé $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ est nettement moins soluble que le dérivé $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ dans les solvants organiques en question.

b. Le chloroforme et 1, 2 dichloroéthane sont les deux meilleurs solvants pour le dérivé $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ et le chloroforme est le meilleur parmi les solvants étudiés.

c. Parmi les solvants oxygénés (MIBC, AE, PE, et CAE) susceptibles d'être utilisés pour l'absorption atomique avec flamme, c'est AE qui est le meilleur solvant.

Selon HULANICKI (1967), la solubilité des dithiocarbamates métalliques est généralement plus grande dans le chloroforme et la pyridine et beaucoup plus petite dans le benzène, le toluène, le CCl_4 , et AE. Les hydrocarbures halogénés polaires (1,2 dichloroéthane, chloroforme, chlorobenzène) sont des meilleurs solvants que les non polaires (CCl_4 , perchloroéthylène).

IV.6. STABILITE DES COMPLEXES $Pt(PDC)_2$ et $Pt(DDC)_2$ dans LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Avant d'utiliser les solvants organiques, spécialement les solvants oxygénés, pour l'extraction de ces complexes, il nous a paru nécessaire d'étudier leur stabilité, en fonction du temps, dans ces solvants.

Procédé expérimental : dissoudre quelques milligrammes de complexe dans le solvant et diluer pour avoir une densité optique comprise entre 0,2 et 1,0. Mesurer ensuite la densité optique de cette solution, en fonction du temps, contre le solvant, à la longueur d'onde du maximum d'absorption. Nous mesurons D juste après la mise en solution et ensuite D_t à intervalle de temps plus grand. La décomposition étant lente, l'extrapolation au temps $t = 0$ est permise.

Remarques : Nous avons utilisé les solvants de qualité pro analysis tels qu'ils sont fournis par le fabricant. Les solutions préparées dans des ballons jaugés sont laissées à la lumière du jour. Nous avons, en effet, observé un net ralentissement de la décomposition lorsque les solutions sont gardées à l'abri de la lumière.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant.

% de complexe décomposés après 8 heures, à $20 \pm 1^\circ C$.

SOLVANT	$Pt(PDC)_2$	$Pt(DDC)_2$
PE	90	7,9
MIBC	34,7	1,0
CAE	33,3	0,9
AE	stable	stable
DE	"	"
$CHCl_3$	"	"
CCl_4	"	"

L'étude du tableau précédent montre que les complexes étudiés se décomposent dans certains solvants oxygénés, toutefois $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ beaucoup moins que $\text{Pt}(\text{PDC})_2$, tandis que dans les hydrocarbures chlorés et AE les deux complexes sont stables, à la lumière du jour, au moins pendant 8 h.

Différents auteurs (HULANICKI - 1967) qui ont étudié l'utilisation des solvants organiques (éthers, alcools, esters, pyridine, hydrocarbures et hydrocarbures halogénés), dans l'extraction des dithiocarbamates métalliques, indiquent que les solvants les plus convenables sont les hydrocarbures halogénés et les esters aliphatiques. SEDIVEC et FLEK (HULANICKI - 1967) rangent les solvants selon l'ordre d'utilité croissant benzène, CCl_4 , CHCl_3 , éther, acétate de butyl et AE, mais cette séquence ne correspond pas à la solubilité croissante de chélates métalliques.

IV.7. STABILITE DES COMPLEXES $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ ET $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ DANS LES ACIDES.

La réduction du Pt^{IV} en Pt^{II} et l'extraction de ce dernier se font en général en milieu acide fort. Pour cette raison il est important de connaître la stabilité des complexes formés vis-à-vis des acides couramment utilisés dans l'analyse chimique. Nous avons étudié la décomposition de ces deux complexes, en milieu HCl , H_2SO_4 , et HNO_3 de diverses normalités.

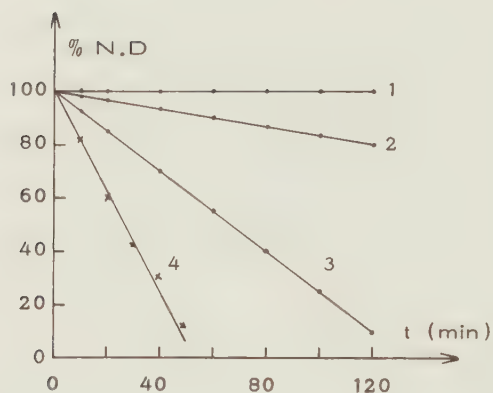
Mode opératoire :

Dissoudre une petite quantité de complexe dans 50 ml de CHCl_3 de façon à avoir une densité optique de $D = 1,0$. On ajoute sur cette phase un volume égal d'acide de normalité désirée et on agite sur l'agitateur mécanique. A intervalles de temps, on prélève 5 ml de chaque phase et on mesure la densité optique de la phase organique contre le CHCl_3 à 348 nm. La densité optique ainsi mesurée nous donne directement le % de complexe non décomposé en fonction du temps.

$$\% \text{ de complexe non décomposé} = D_t / D_o \cdot 100 = D_t \cdot 100 \quad \text{car } D_o = 1,0$$

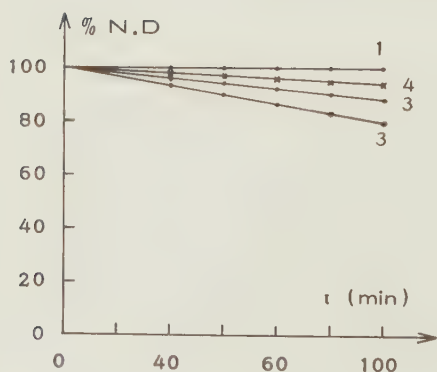
Nous donnons les résultats obtenus sous forme de diagrammes.

Fig.32. Décomposition du $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ dans le système CHCl_3 -acide en, fonction du temps. $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.



- | | | | |
|----|---------|----------------------|-------|
| 1. | Système | CHCl_3 -HCl | 1 N. |
| 2. | " | " - " | 6 N. |
| 3. | " | " - " | 12 N. |
| 4. | " | " - HNO_3 | 1 N. |

Fig.33. Décomposition du complexe $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ dans le système CHCl_3 -acide, en fonction du temps d'agitation. $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.



- | | | | |
|----|---------|----------------------|-------|
| 1. | Système | CHCl_3 -HCl | 3 N. |
| 2. | " | " - " | 6 N. |
| 3. | " | " - " | 12 N. |
| 4. | " | " - HNO_3 | 1 N. |

Ces deux diagrammes nous montrent que la décomposition des complexes en question, en fonction du temps, est linéaire et nous permettent de poser les équations suivantes :

$$\frac{\Delta(\text{PtR}_2)}{\Delta t} = k = \frac{\Delta D \cdot l}{\Delta t \cdot \epsilon} \quad \text{mole. litre}^{-1} \text{ min.}^{-1}$$

Autrement dit, la vitesse de décomposition obéit à une réaction d'ordre zéro. Nous avons calculé la constante de vitesse k des deux complexes pour les systèmes CHCl_3 -HCl (3,6, et 12 N) et CHCl_3 - HNO_3 1 N.

SYSTEME	$k_{\text{Pt(PDC)}_2} 10^{-8}$ (mole./l.min)	$k_{\text{Pt(DDC)}_2} 10^{-8}$ (mole/l.min)
CHCl_3 -HCl 6 N	6,67	3
" " 12 N	26,5	6,67
" - HNO_3 1 N	74,7	1,6
" - H_2SO_4 6 N	0,0	0,0

L'équation utilisée pour ces calculs est celle-ci :

$$\frac{\Delta(\text{PtR}_2)}{\Delta t} = - \frac{\Delta D \cdot l}{\Delta t \cdot \epsilon} \quad \text{avec} \quad \epsilon = 25.000 \text{ mole.}^{-1} \text{ cm.}^{-1}$$

Les deux complexes dans les systèmes CHCl_3 - H_2SO_4 (0 à 6 N), ne se décomposent pratiquement pas au bout de 2 heures d'agitation.

IV.7.1. CONCLUSIONS.

De ce qui précède, nous pouvons tirer les conclusions suivantes en ce qui concerne la décomposition des deux complexes du platine dans le système CHCl_3 -acide.

1. La vitesse de décomposition, selon l'acide utilisé, décroît dans l'ordre suivant :



2. Dans les mêmes conditions expérimentales, le complexe $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ est plus stable que $\text{Pt}(\text{PDC})_2$. Cela se voit en faisant les rapports de constantes de vitesses, soit :

$$k_{\text{Pt}(\text{PDC})_2} / k_{\text{Pt}(\text{DDC})_2} = 3,97 \text{ pour le système } \text{CHCl}_3 - \text{HCl } 12 \text{ N}$$

Dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{HCl } 12 \text{ N}$, $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ se décompose 4 fois plus rapidement que $\text{Pt}(\text{DDC})_2$.

3. Le complexe $\text{Pt}(\text{PDC})_2$, tout comme le réactif correspondant, PDC, est beaucoup plus sensible à l'acide nitrique que $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ et le réactif DDC. Dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{HNO}_3$ 1 N nous avons le rapport suivant :

$$k_{\text{Pt}(\text{PDC})_2} / k_{\text{Pt}(\text{DDC})_2} = 46,7$$

Dans ce système $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ se décompose environ 47 fois plus vite que $\text{Pt}(\text{DDC})_2$.

4. La stabilité des complexes $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ et $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ dans le système $\text{CHCl}_3 - \text{acide}$ suit le même ordre que celui des complexants dans le même système (arrangé selon l'acide de même concentration). Complexes et complexants sont plus stables dans l'ordre suivant :



Le rapport des constantes de vitesse de décomposition du complexant DDC dans les systèmes $\text{CHCl}_3 - \text{HCl } 6 \text{ N}$ et $\text{CHCl}_3 - \text{HNO}_3$ 1 N et celui du complexe $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ pour les mêmes systèmes nous donne la même valeur.

$$\frac{k_{\text{DDC}}^{(\text{CHCl}_3\text{-HCl } 6 \text{ N})}}{k_{\text{DDC}}^{(\text{CHCl}_3\text{-HNO}_3 \text{ 1 N})}} = 1,88 = \frac{k_{\text{Pt(DDC)}_2}^{(\text{CHCl}_3\text{-HCl } 6 \text{ N})}}{k_{\text{Pt(DDC)}_2}^{(\text{CHCl}_3\text{-HNO}_3 \text{ 1 N})}}$$

$$\frac{k_{\text{DDC}}^{(\text{CHCl}_3\text{-HCl } 6 \text{ N})}}{k_{\text{Pt(DDC)}_2}^{(\text{CHCl}_3\text{-HCl } 6 \text{ N})}} = 3,3 \cdot 10^4 = \frac{k_{\text{DDC}}^{(\text{CHCl}_3\text{-HNO}_3 \text{ 1N})}}{k_{\text{Pt(DDC)}_2}^{(\text{CHCl}_3\text{-HNO}_3 \text{ 1N})}}$$

Ces rapports de constantes de vitesse de décomposition du DDC et de son complexe Pt(DDC)_2 présentent un parallélisme frappant qui conduisent à penser que la décomposition se fait par dissociation du complexe suivie de la décomposition du complexant libre. Mais la rapide décomposition des complexants aussi bien que des complexes en présence d'acide nitrique, un acide oxydant, montre qu'à la décomposition par protonation se superpose un phénomène d'oxydation qui accélère l'ensemble des processus de décomposition.

CHAPITRE V

DETERMINATION DU PLATINE PAR ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FLAMME.

V.1. INTRODUCTION.

Peu après l'introduction par WALSH (1955), de l'absorption atomique, LOCKYER et HAMES (1959) ont mis au point des techniques de détermination des métaux nobles par cette méthode. Depuis, un nombre important de publications ont paru à ce sujet (dosage du Pt dans les concentrés de minerais, alliages, catalyseurs, etc.,) et aussi sur les interférences rencontrées au cours des dosages et les moyens de les éliminer; travaux qu'il nous est impossible d'énumérer ici mais qui ont fait l'objet d'une revue bibliographique très récente par SEN GUPTA (1973).

Selon KIRKBRIGHT (1971) la flamme a les avantages suivants :

1. L'utilisation commode, sûre, et relativement libre de l'effet de mémoire.
2. L'emploi des brûleurs assez robustes et bon marché.
3. L'existence d'une grande variété de flamme qui permet de choisir les conditions optimums pour différents problèmes analytiques.
4. Une bonne sensibilité et précision pour différentes longueurs d'onde, de 200 à 800 nm.

A côté de ces avantages la flamme a certaines désavantages qui limitent la sensibilité accessible. Certains des désavantages possibles sont :

5. Du fait que les faibles concentrations ne permettent pas la dilution des solutions, le volume de ces dernières peut être plus petit que celui requis pour des mesures convenables.
6. Les échantillons solides sont rarement atomisables dans les flammes.
7. La concentration des atomes libres de l'élément à analyser est limitée:

- a) Par l'introduction d'une petite fraction seulement de la solution (environ 10%), le reste se condensant dans la chambre de nébulisation.
 - b) Par l'effet de dilution des gaz porteurs à grande vitesse d'écoulement.
 - c) Par l'expansion des gaz pendant la combustion.
8. Pour beaucoup d'éléments, particulièrement ceux qui forment des oxydes stables, peu dissociés, la production d'atomes libres dans la flamme est faible.

V.2. APPAREILLAGE UTILISE ET ETUDES PRELIMINAIRES (EN MILIEUX AQUEUX).

V.2.1. APPAREILLAGE.

Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER 303.
Lampe à cathode creuse de Pt (Perkin-Elmer).
Brûleur à une seule fente axiale (BSF) à prémélange, 10 cm.
Brûleur à trois fentes axiales (BTF) à prémélange, 10 cm.
Flamme air-acétylène.
Enregistreur W + W 1011.

V.2.2. SELECTION DES CONDITIONS OPTIMUM POUR LA DETERMINATION DU PLATINE PAR A.A AVEC FLAMME.

Dans la détermination de Pt par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme air-acétylène plusieurs facteurs affectent les résultats, les principaux de ces facteurs sont :

- a) La hauteur du brûleur (qui détermine la zone de concentration maximum des atomes libres.
- b) Le débit des gaz.
- c) Le courant d'alimentation de la lampe et la largeur des fentes.

Nous avons étudié l'influence de ces facteurs et déterminé les conditions optimum en utilisant le brûleur BTF, pour la détermination du Pt en solution aqueuse, sur la base de la plus grande sensibilité pour une bonne stabilité des mesures.

Nous donnons en même temps les résultats obtenus par PITTS et coll. (1970) avec un brûleur BSF de même longueur avec un spectromètre A.A - 4 TECHTRON et la même lampe. Nous donnons ci-dessous les diagrammes établis pour la sélection des conditions optimum de mesure (fig.34, 35, 36, et 37).

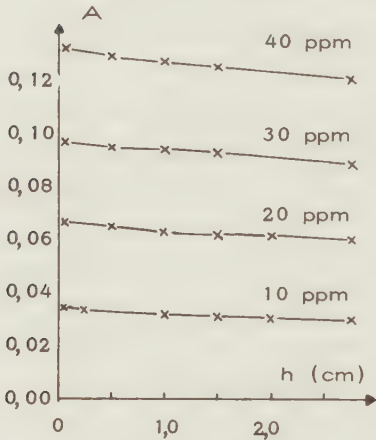


Fig.34. Variation de l'absorbance en fonction de la hauteur du brûleur (BTF).

Conditions expérimentales:

Source : 25 mA.

Expansion : 2

Fente : $6,5 \text{ A}^\circ$

Air : position 9 (environ 23,7 l/min).

C_2H_2 : " 8 (" 4 l/min).

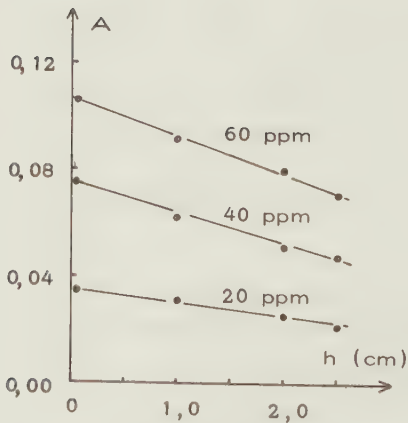


Fig.35. Variation de l'absorbance en fonction de la hauteur du brûleur (BSF), d'après PITTS et coll. (1970).

Conditions expérimentales :

Source : 10 mA.

Expansion : 2

Fente : $9,9 \text{ A}^\circ$.

Air : 7 l/min.

C_2H_2 : 1,75 l/min.

Ces diagrammes (fig. 34 et 35) montrent que la sensibilité optimum est obtenue pour une hauteur (h) de brûleur de 0,1 cm et diminue presque linéairement avec l'augmentation de h.

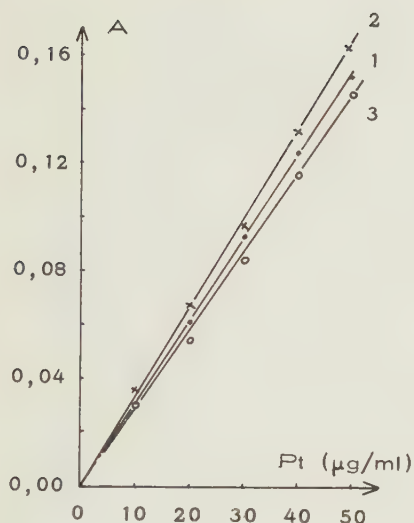


Fig.36. Variation de l'absorbance en fonction du débit de C_2H_2 (BTF).

Conditions expérimentales :

$h = 0,1$ cm

air : position 9 (environ 23,7 l/min).

- | | | |
|----|----------|-------------|
| 1. | C_2H_2 | 3,75 l/min. |
| 2. | " | 4,0 l/min. |
| 3. | " | 4,6 l/min. |

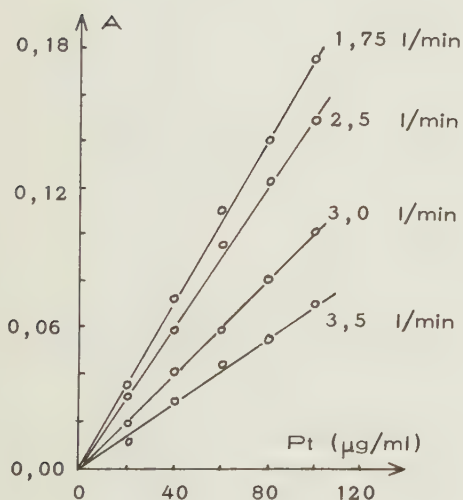


Fig.37. Variation de l'absorbance en fonction du débit de C_2H_2 (BSF), d'après PITTS et coll. (1970).

Conditions expérimentales :

$h = 0,1$ cm.

air : 7 l/min.

Expansion : 2

Fente : $9,9^\circ A^\circ$.

Remarque : Pour nos mesures les débits de C_2H_2 et de l'air ont été calculés, au moyen d'une courbe d'étalonnage fournie par le fabricant, à partir des valeurs données par le débitmètre fixé sur l'appareil.

Le diagramme (fig.36) permet de voir qu'il y a une diminution de

l'absorbance pour les flammes oxydantes (droite 1) et pour les flammes réductrices (droite 3) et l'optimum est obtenue, pour un rapport de C_2H_2 :air de 1:6 dans le cas du brûleur BTF et 1:4 pour le brûleur BSF.

Le courant alimentant la lampe et la largeur des fentes ont également une influence sur l'absorbance mesurée. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs obtenues.

VARIATION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DU COURANT DE LA LAMPE.

Courant de la lampe (mA) :	10	15	20	25	30
Absorbance (10^{-2}) :	3,57	3,53	3,29	3,20	3,06
Sensibilité (ppm) :	1,23	1,26	1,34	1,38	1,44

Conditions expérimentales : Pt 10 μ g/ml
air : position 8 (20,9 l/min).
 C_2H_2 : " 7 (3,77 ").
h = 0,1 cm.
fente : 6,5 A°.

La sensibilité donnée dans ce tableau est la concentration de Pt à laquelle correspond une absorbance de 0,0044 (ou 1 % d'absorption).

Au cours de tous nos travaux sur A.A nous avons utilisé la raie de résonance à 256,9 nm qui donne la plus grande sensibilité pour Pt.

Si l'on augmente la sensibilité en travaillant avec un courant et un débit de C_2H_2 faibles, on voit que le bruit de fond augmente également. D'où la nécessité de trouver un compromis entre la stabilité et la sensibilité des mesures. En travaillant avec un courant de 25 mA, fente 6,5 A°, air 23,7 l/min, C_2H_2 4 l/min et h = 0,1 cm on obtient le meilleur compromis. Sauf indication nous avons donc adopté ces conditions de mesures.

V.2.3. INTERFERENCES CATIONIQUE LORS DE LA DETERMINATION DE PLATINE PAR A.A.

Lors de la détermination des métaux nobles LOCKYER et HAMES (1959) n'ont trouvé aucune interférence inter-éléments. Depuis les études effectuées par divers auteurs ont toutefois montré le contraire (PITTS et coll., 1970). Nous avons également étudié ces interférences en utilisant le brûleur BTF et la flamme air-C₂H₂, et comparé nos résultats à ceux obtenus par PITTS et coll.-1970 (travaillant avec un brûleur BSF et une flamme air-C₂H₂). Nous avons transformé en erreur relative (%) les valeurs de l'absorbance données par ces auteurs afin de faciliter la comparaison avec les nôtres. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants

INTERFERENCES CATIONIQUES (% D'ERREUR RELATIVE) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES CATIONS.								
Cations étrangers(ppm)	Ni		Ir ^{III}		Pd		Au ^{III}	
	a	b	a	b	a	b	a	b
20	-	-2,52	-	-	-	-11,2	-	-3,4
25	-3,84	-	-33,1	-	-5,4	-	-2,3	-
50	-6,9	-14,1	-41,5	-	-12,3	-20,1	-1,5	-6,0
100	-11,5	-40,6	-45,4	-	-26,9	-35,3	0,0	-7,7
250	-37,7	-45,2	-49,2	-	-46,9	-42,1	-6,2	-12,0
500	-54,6	-51,3	-52,3	-	-59,2	-	-8,5	-14,1
1000	-58,5	-	-	-	-60,0	-	-10,0	-
2000	-59,2	-	-	-	-	-	-	-
4000	-59,2	-	-	-	-	-	-	-
8000	-58,5	-	-	-	-	-	-	-

a. Valeurs données par PITTS et coll. (1970). Pt 50 µg/ml
dans HCl 0,1 N.

b. Nos valeurs, Pt 20 µg/ml dans HCl 0,02 N.

Cations étrangers (ppm)	NH_4^-		Li^+		Na^+		K^+
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>
20	-	+7,8	-	-9,8	-	-	-
25	+6,2	-	-36,0	-	-41,5	-	-39,2
50	+6,2	+7,8	-36,0	-27,0	-41,5	-	-46,2
100	0,0	+7,8	-38,5	-32,2	-38,5	-51,5	-44,6
250	0,0	+7,8	-41,5	-25,0	-38,0	-	-44,6
500	-10,8	+7,8	-43,0	- 9,0	-39,2	-54,5	-44,6
1000	-14,6	+7,8	-44,6	- 5,0	-40,8	-56,3	-44,6
2000	-30,0	-	-41,5	-	-46,2	-	-44,6
4000	-47,0	-	-40,0	-	-50,0	-	-48,5
8000	-66,0	-	-56,0	-	-57,7	-	-54,6

Cations étrangers (ppm)	Mg^{2+}		Ca^{2+}		Sr^{2+}		Ba^{2+}
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>b</u>
20	-	-28,0	-	-36,2	-	-35,4	-38,0
25	-21,5	-	-17,7	-	-	-	-
50	-23,1	-29,0	-17,7	-38,2	-	-41,0	-39,4
100	-24,6	-30,0	-17,7	-	-	-42,0	-42,5
250	-27,7	-31,0	-18,5	-	-	-45,0	-46,5
500	-30,0	-34,0	-17,7	-41,5	-	-51,0	-53,0
1000	-30,8	-33,0	-18,5	-40,5	-	-	-
2000	-26,9	-	-26,2	-31,2	-	-53,0	-55,0
4000	-16,2	-	-23,9	-24,0	-	-54,5	-53,0
8000	- 6,9	-	-28,5	-	-	-	-

Cations étrangers (ppm)	Cu^{2+}		Zn^{2+}		Hg^{2+}	La^{3+}	
	-----		-----		-----	-----	
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
20	-	-17,0	-	- 2,2	-	-	-23,4
25	-40,0	-	+ 0,8	-	- 3,1	-10,8	-
50	-49,0	-	+ 0,8	-18,1	- 3,1	- 2,3	- 9,0
100	-50,0	-24,2	- 0,8	-28,0	-	+12,3	- 2,6
250	-48,5	-13,7	-11,5	-34,8	-30,0	+20,0	+ 5,4
500	-48,5	+ 6,1	-20,8	-40,3	-36,0	+26,2	+13,4
1000	-48,5	+15,0	-28,5	-44,6	-43,0	+30,0	+20,7
2000	-48,5	+21,0	-40,8	-42,5	-47,7	+36,6	+22,4
4000	-49,2	-	-45,4	-46,0	-52,3	+36,9	+26,8
8000	-38,5	-	-51,5	-50,0	-51,3	+39,3	+30,2
10000	-	-	-	-	-	-	+31,3

Cations étrangers (ppm)	Pb^{2+}		Cr^{3+}		Fe^{3+}		Co^{2+}	
	-----		-----		-----		-----	
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
20	-	-34,0	-	-40,0	-	-15,9	-	-19,8
25	-25,4	-	-46,2	-	- 6,2	-	-24,6	-
50	-41,5	-42,4	-53,9	-46,7	-10,8	-33,6	-32,3	-19,8
100	-53,9	-44,5	-53,1	-40,0	-10,0	-28,5	-37,7	-23,0
250	-60,0	-47,6	-46,2	-	-19,2	-14,8	-43,1	-29,8
500	-74,6	-52,0	-31,5	-23,4	-22,3	-12,1	-49,2	-32,0
1000	-76,2	-60,0	-16,9	+ 3,7	-15,4	- 6,3	-54,6	-36,1
2000	-75,4	-59,0	+ 0,8	-	- 9,2	-	-55,4	-
4000	-75,4	-60,0	+16,2	-	- 3,9	-	-56,9	-
8000	-74,6	-	+16,2	-	0,0	-	-64,6	-

Interprétation des résultats : Nous résumons comme suit les interférences observées par groupes d'éléments.

I. Interférences des métaux alcalins (Li, Na, et K) et des métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, et Ba).

Nos travaux et ceux de PITTS et coll. montrent que de faibles quantités de ces éléments causent une chute rapide de l'absorbance mesurée lors de la détermination de Pt. Ceci est explicable par la formation de composés peu dissociés, dans les conditions expérimentales, entre Pt et les métaux en question. PITTS et coll. ont proposé la formation de composés du type :



avec Na, K, Mg et Ca. Dans ce cas l'interférence dépend du degré de déplacement de la réaction vers $M_{2/n}(PtCl_6)$.

Dans nos expériences nous avons également observé la formation des composés peu dissociés du Pt avec Na et K. Mais, dans le cas des métaux alcalino-terreux, à ce type d'influence se superpose un autre phénomène dû à la formation d'hydroxyde, par hydrolyse en solution aqueuse très diluée, de ces métaux. En effet, pour des plus grandes concentrations de Mg, Ca, et Ba l'interférence diminue à cause d'une plus faible hydrolyse, l'hydrolyse étant plus importante pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées. Ceci provient du fait que nous avons travaillé avec des solutions faiblement acides.

II. Interférences de Cr^{3+} , Fe^{3+} , et Cu^{2+} .

L'observation des tableaux des interférences de ces éléments montre un type de dépression par occlusion de Pt dans les hydroxydes de ces éléments formés en solution aqueuses diluées. En effet l'augmentation des concentrations a pour effet la diminution de ce type d'interférence à cause, probablement d'une moindre hydrolyse.

III. Interférences de Co^{2+} , Ni , Pb , Zn , Pd , et Au^{3+} .

Avec ces éléments on peut supposer qu'il se forme des composés intermétalliques peu dissociables dans les conditions expérimentales, mais l'équilibre est déplacé moins fortement que dans le cas précédent (Na, K). La chute de l'absorbance est beaucoup plus forte aux faibles concentrations en revanche pour des concentration plus élevées l'absorbance mesurée n'est que peu influencée.

Avec Au^{3+} , qui forme un complexe anionique, AuCl_4^- , très stable, la dépression est nettement plus faible comparée à celle due aux autres éléments.

IV. Interférence de NH_4^+ .

Nous avons observé une exaltation de l'absorbance lors de la détermination de Pt en présence de NH_4^+ contrairement à PITTS et coll. qui ont observé une dépression. Cette exaltation peut être expliqué par l'inclusion du Pt dans une matrice de NH_4Cl plus volatil.

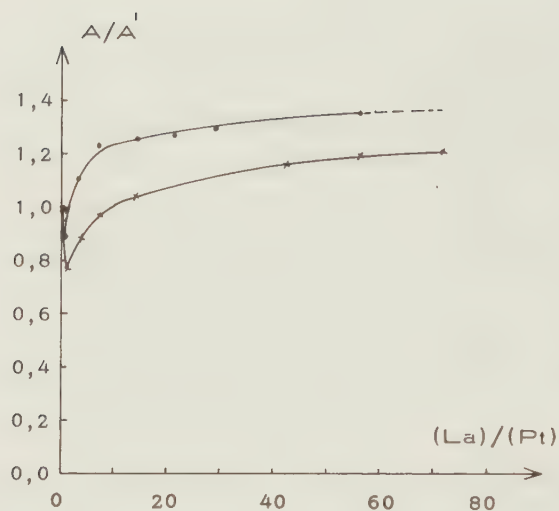
V. Interférence de La^{3+} .

Comme on peut le voir sur le tableau des interférences et sur le diagramme (fig.38) il se forme au début un composé peu dissocié entre Pt et La avec un rapport $(\text{La}):(\text{Pt})$ de 0,7 à 0,8 au minimum de l'absorbance. PITTS et coll. ont observé la même chose et proposent le mécanisme réactionnel suivant pour tenir compte de cette dépression.



D'autre part les concentrations croissantes de La causent une augmentation de l'absorbance de Pt ce qui peut être expliqué par la réaction suivante :





BSF: D'après PITTs.

BTF: Nos résultats.

Fig.38. Variation du rapport d'absorbance Pt + La (A) sur l'absorbance du Pt seul (A') en fonction du rapport $(La)/(Pt)$.

En effet, La est un des éléments qui possède la plus grande affinité pour l'oxygène et la chaleur de formation de La_2O_3 est une des plus élevées parmi les oxydes. Lorsque le Pt est déterminé en présence d'autres éléments, l'adjonction d'un sel de lanthane ($LaCl_3$) supprime toutes les interférences déjà étudiées et on observe une absorbance comme si seulement Pt et La se trouvaient dans la solution. Ce qui montre que la formation de La_2O_3 dans la flamme, au détriment des autres oxydes, a une action libératrice sur le Pt pris par occlusion dans ces oxydes.

Du point de vue analytique, en ajoutant une quantité fixe (1000 à 2000 ppm de La), on supprime non seulement les interférences mais aussi on exalte l'absorption d'environ 22 % avec notre brûleur BTF, elle serait de 35% avec un brûleur BSF (PITTs et coll.- 1970). Ces auteurs ont trouvé que Rh et Ir en excès de 100 à 200 ppm interfèrent même en présence de La.

V.2.4. INTERFERENCES ANIONIQUES LORS DE LA DETERMINATION DU P_i PAR A.A.

Comme PITTS et coll., nous avons introduit les anions sous forme d'acide plutôt que de sels métalliques à cause de l'interférence des cations. Dans le tableau suivant nous donnons l'erreur relative en % calculée à partir des données de PITTS et coll., et de nos mesures.

INTERFERENCES ANIONIQUES EN % D'ERREUR RELATIVE						
Concentration d'acide (N)	HCl		HNO ₃		CH ₃ COOH	
	a	b	a	b	a	b
0,1	-4,2	+4,6	-4,2	-	-	-3,5
0,5	-5,0	-0,9	-2,8	-	-	-4,2
1,0	-4,2	-4,3	-13,5	-	-	-5,0
3,0	-10,7	-17,3	-13,8	-	-	-0,7
6,0	-30,7	-33,4	-20,0	-	-	-2,0

Concentration d'acide (N)	H ₂ SO ₄		H ₃ PO ₄	HClO ₄	HBr
	a	b	b	b	b
0,1	-25,7	-2,0	-42,2	-15,0	-17,0
0,5	-36,5	-4,3	-63,6	-29,8	-18,5
1,0	-39,4	-8,6	-71,4	-36,7	-20,7
3,0	-50,7	-22,6	-87,1	-43,5	-28,5
6,0	-57,8	-39,6	-87,7	-52,2	-45,7

Les acides étudiés peuvent être divisés en deux catégories selon l'importance des interférences produites.

I . Les acides causant une faible interférence à faible concentration :

HCl , HNO_3 , et CH_3COOH .

II. Les acides produisant une importante interférence même à faible concentration :

H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , et HBr .

Nous avons observé qu'avec un brûleur BTF l'interférence due à H_2SO_4 est plus faible qu'avec un brûleur BSF. BARNETT (1972) a également observé l'effet important du brûleur sur les interférences des acides dans la détermination de Cu, Cr, Mn et Ni.

Le diagramme (fig.39) illustre l'effet des acides sur la détermination du Pt avec un brûleur BSF.

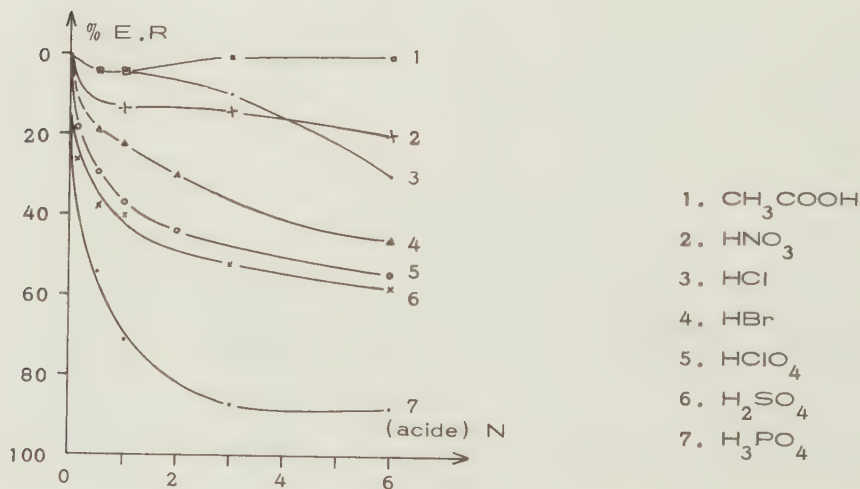


Fig.39. % d'erreur relative en fonction de la concentration d'acide.

Interprétations : Les dépressions très importantes causées par H_3PO_4 , H_2SO_4 et HBr seraient dues à la formation de polyphosphate, de sulfate et de H_2PtBr_6 peu dissociés dans la flamme.

Ces interférences sont aussi éliminées par adjonction de La dans les solutions. Cela montre que La agit comme pour les cations, il se lie à l'oxygène en formant La_2O_3 , cette réaction peut être précédée par d'autres telles que la formation du sulfate de La d'abord et ensuite transformation en La_2O_3 .

V.3. UTILISATION DES SOLVANTS ORGANIQUES POUR LA DETERMINATION DE Pt PAR A.A. AVEC FLAMME.

V.3.1. INTRODUCTION.

Divers auteurs, parmi lesquels ALKEMADE (1954), ALLAN (1960) et ROBINSON (1960) ont observé l'augmentation du signal mesuré lorsqu'on utilise les solvants organiques miscibles ou non-miscibles à l'eau. PITTS et coll. (1970) ont publié un article sur l'utilisation des solvants miscibles (acétone, méthanol, éthanol et 1,4 dioxane) et immiscibles (acétate d'éthyle pour l'extraction du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ lors de la détermination du Pt par A.A.

Au cours de notre travail nous avons étudié l'utilisation de solvants miscibles (acétone, éthanol) et spécialement les solvants immiscibles. Ceux-ci ont été utilisés pour l'extraction de Pt sous forme de complexes anioniques ($\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$, PtCl_6^{2-} , et PtI_6^{2-}) au moyen des solvants basiques (solvants oxygénés et chlorure de tributylammonium) et sous forme de chélate $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ après complexation par DDC^- ou son sel de Pb, $\text{Pb}(\text{DDC})_2$, en milieu acide. Nous avons appliqué cette dernière technique de séparation à des solutions synthétiques contenant quelque $\mu\text{g/ml}$ de Pt en présence d'autres cations en excès.

V.3.2. RAPPELS THEORIQUES SUR LES MECANISMES DE L'EXALTATION DU SIGNAL MESURE.

Selon ALLAN (1960) l'absorption d'un élément nébulisé dans la flamme dépend :

- a. de la concentration des atomes libres dans la flamme,
- b. de l'épaisseur optique de la flamme,
- c. de la largeur de la raie d'absorption, qui est proportionnelle à $T^{1/2}$ à la pression ordinaire.

L'épaisseur optique étant constante et égale à la longueur axiale du brûleur (10 cm), les solvants organiques peuvent seulement affecter la température de la flamme et la concentration des atomes dans la flamme. Celle-ci peut augmenter en agissant sur les facteurs suivants :

- a. Par une augmentation de la quantité de solution atteignant la flamme, due à une meilleure nébulisation des solvants organiques à cause de leur viscosité et tension superficielle plus petites que celles de l'eau.
- b. Par une diminution du volume des gaz porteurs, car lorsqu'on utilise les solvants organiques, on doit diminuer le débit de ceux-ci afin d'éviter une combustion turbulente et violente.
- c. Par une vitesse de vaporisation plus rapide des composés du métal, à cause de l'aérosol plus fin formé par les solvants organiques.
- d. Par une plus grande dissociation des composés du métal à cause du rapport C/O (carbon/oxygène) souvent supérieur à 1 (solvant réducteur).

ROBINSON (1960) schématise, comme suit, les processus se passant dans la flamme pour expliquer l'exaltation observée du signal en émission et en absorption.

Solution -----	No --	Ni ---	Ne ---		Signal observé -----
Aqueuse	10.000 → 1000	→	10	atomes excités →	Emission E_1
			990	atomes à l'état fondamental →	Absorption A_1
Organique	10.000 → 5000	→	50	atomes excités →	Emission $5.E_1$
			4950	atomes à l'état fondamental →	Absorption $5.A_1$

où No : nombre d'atomes en solution.
Ni : " " libres dans la flamme.
Ne : " " excités.

Les chiffres donnés ne représentent pas le nombre d'atomes en valeurs absolues mais leur rapport.

Selon ces deux auteurs l'augmentation de l'absorption, lorsqu'on atomise un élément se trouvant dans un solvant organique, est due essentiellement à un accroissement de la quantité de solution atteignant la flamme. ALLAN (1960) ayant étudié le comportement de plusieurs solvant organiques dans la flamme, avec l'air comme comburant, conseille l'utilisation des esters et des cétones qui donnent une flamme stable avec combustion complète du solvant et sans absorption parasite de la part de la flamme. Parmi d'autres solvants, couramment utilisés en extraction les solvants chlorés tels que CCl_4 , CHCl_3 brûlent mal et causent l'extinction de la flamme, tandis que le benzène donne une flamme très lumineuse et l'éther brûle violemment en donnant une flamme instable et turbulente.

V.3.3. LES SOLVANTS MISCIBLES DANS LA DETERMINATION DE Pt PAR A.A.

Nous avons étudié l'effet des solvants organiques miscibles (acétone, méthanol, et éthanol) sur l'augmentation de la sensibilité lors de la détermination du Pt par A.A. L'introduction de ces solvants donne une large flamme, instable et éclairante, qu'il faut régler en diminuant le débit des gaz jusqu'à l'obtention d'une flamme stable, bleue, faiblement réductrice. La zone optimum de la flamme se situe à environ 0,5 cm au-dessus de la tête du brûleur. Les autres conditions sont identiques à celles utilisées pour les solutions aqueuses (voir V.2.2).

Nous donnons dans le tableau suivant les sensibilités relatives, calculées par rapport à la solution aqueuse pure (prise comme 1), que nous avons déterminées avec un brûleur BTF et celles données par PITTS et coll. (1970) qui utilisent un brûleur BSF.

TABLEAU XVII

DETERMINATION DU PLATINE DANS LES SOLVANTS
MISCIBLES.

SOLVANT	% V/V	SENSIBILITE RELATIVE	
		(a)	(b)
Eau		1	1
Méthanol	20	-	1
	40	-	1,13
	50	1,31	-
	80	-	1,48
Ethanol	20	-	0,90
	40	-	0,78
	50	1,16	-
	80	-	1,13
Acétone	20	1,21	1,10
	40	1,45	1,11
	50	1,62	-
	80	2,25	2.16

(a) Nos valeurs.

(b) Valeurs calculées selon les données de PITTS et coll. (1970).

Dans le tableau suivant, valeurs tirées de " Handbook of Chemistry and Physics " 1972-73, nous donnons quelques propriétés physiques de ces solvants ayant une influence sur l'augmentation de la sensibilité (tableau XVIII).

Les tableaux XVII et XVIII permettent de voir la corrélation positive qui existe entre l'augmentation de la sensibilité et les températures d'ébullition des solvants qui influence les dimensions de l'aérosol lors de la nébulisation.

Plus le solvant est volatil plus son évaporation est rapide et le nombre d'atomes libres formés par unité de temps est grand.

TABLEAU XVIII

QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES
SOLVANTS MISCIBLES UTILISES EN A.A.

<u>Solvant</u>	<u>Viscosité</u> (centipoise, à 20°C)	<u>Tension superficielle</u> (dyne/cm à 20°C)	<u>Téb.</u> (°C)
Eau	1	73	100
Méthanol	1,597	22,61	65
" 50%	-	35,31	-
Ethanol	1,2	22,75	78,5
" 50%	-	30,10	-
Acétone	1,316 (à 25°C)	23,70	56,2
" 50%	-	30,40	-

Ces solvants miscibles, quoique augmentant la sensibilité, ne sont pas prometteurs, quant à leur utilisation en solution aqueuse, pour deux raisons essentiellement.

a. Si l'élément à analyser, dans la solution, est en petite quantité la dilution causée par le solvant n'est pas compensée par la sensibilité plus grande obtenue.

b. La limite de solubilité des sels minéraux est assez vite atteinte dans les solutions contenant plus de 80% de ces solvants, cela causerait la précipitation de l'élément à doser s'il est en concentration relativement élevée.

Néanmoins ces composés peuvent être utilisés comme solvant si l'élément à doser se trouve dans une matrice organique qui soit soluble, par exemple dans les huiles lubrifiantes, huiles de chauffage, etc.

PITTS et coll. ont observé que les interférences provenant d'autres cations subsistent, dans la flamme air-acétylène, si l'on utilise une solution d'acétone 80% à la place de la solution aqueuse pure. Mais il est raisonnable de penser que ces interférences peuvent être éliminées en utilisant comme tampon d'interaction chimique un sel organique de La, comme MOSTYN et coll. (1970) l'ont montré en utilisant le caprate de La pour la détermination de Ca dans les huiles lubrifiantes.

V.3.4. LES SOLVANTS IMMISCIBLES DANS LA DETERMINATION DU Pt PAR A.A AVEC FLAMME.

V.3.4.1. INTRODUCTION.

L'utilisation des solvants immiscibles en A.A est beaucoup plus intéressante que celle des solvants miscibles du fait qu'on peut les utiliser pour séparer et concentrer l'élément à doser tout en augmentant la sensibilité du dosage. En outre une séparation poussée n'est pas nécessaire et on peut prédire, à priori, que les interférences dans des solvants organiques seront nettement moins importantes (parfois inexistantes) qu'en solution aqueuse, à cause du rapport $C/O > 1$ (flamme réductrice) et de l'absence de formation d'oxydes et d'hydroxydes qui provoquent les perturbations les plus sérieuses en solution aqueuse. Cet effet est surtout important pour des éléments qui forment des oxydes réfractaires en solution aqueuse, comme Al, Ti, etc. Pour ces éléments l'utilisation des solvants organiques cause une forte exaltation de l'absorption, environ 21 fois, tandis que pour la majorité des éléments l'exaltation est de 2 à 8 fois (CHAKRABARTI et SINGHAL - 1969).

Au cours de nos expériences nous avons extrait le Pt sous forme de ses complexes anioniques avec des solvants basiques oxygénés (éthers, esters, et cétones) ou sous forme chélate $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en utilisant ces mêmes solvants et DE. Nous avons préféré extraire le Pt sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ plutôt que sous forme de $\text{Pt}(\text{PDC})_2$ pour des raisons citées dans le chapitre sur la stabilité dans les solvants organiques de ces complexes.

V.3.4.2. EXTRACTION DES COMPLEXES ANIONIQUES DU Pt.

Les solvants basiques oxygénés dont la basicité décroît dans l'ordre alcools > éthers > cétones, sont utilisés depuis longtemps pour l'extraction des complexes anioniques monovalents tels que FeCl_4^- , AuCl_4^- , en milieu acide ; en revanche les complexes PtX_6^{2-} (X = halogènes) ne sont pas extraits dans le milieu acide correspondant (MORISSON et FREISER - 1966) et l'extraction ne se fait qu'après réduction par SnCl_2 , c'est-à-dire sous forme du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ en utilisant comme solvant EE, AE, ou MIBC. Les mêmes auteurs donnent les résultats suivants quant à l'extraction des PtX_6^{2-} .

<u>Elément</u>	<u>Système d'extraction</u>	<u>Solvant</u>	<u>% E</u>
Pt^{IV}	HCl 3 N, 1 ml SnCl_2 à 10%	EE	95
Pt^{IV} (a)	HCl 1 à 20%	"	trace
Pt^{IV}	HBr 2,5 - 3 N	"	n.e
Pt^{IV}	HBr, réduction par SnCl_2	"	extrait
Pt^{IV}	HI 6,9 N		n.e

(a) Tiré de SANDELL (1959).

n.e non - extrait.

Si on veut résumer ce tableau, on peut dire que seul le complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ est extrait dans les milieux cités.

Nous avons dit précédemment que lors de la mise en solution du Pt métallique, seul ou combiné à d'autres éléments, les attaques chimiques par voies humides (à l'eau régale, à $\text{HBr}-\text{Br}_2$, fusions oxydantes par Na_2O_2 suivies de mise en solution aqueuse, etc.) conduisent aux complexes anioniques PtX_6^{2-} et par conséquent toute opération chimique ultérieure (réduction, extraction, précipitation, etc.) part de ces complexes comme source de Pt.

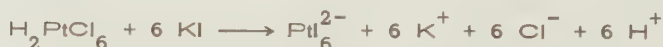
Nous avons étudié l'extraction par des solvants oxygénés et la détermination par A.A, des complexes anioniques PtX_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$, et du chélate $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ et les interférences des cations comme Au^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni, Ag, et Pb.

I. Extraction du PtCl_6^{2-} :

Nous avons étudié l'extraction de ce complexe, en solution très diluée, par A.A sans flamme (voir chapitre VI), en fonction de la concentration en HCl du milieu, en utilisant EE et MIBC comme solvant.

II. Extraction du complexe PtI_4^{2-} :

Le complexe PtI_4^{2-} se forme selon la réaction;



pour lesquelles $\log \beta_6(\text{I}^-)/\log \beta_6(\text{Cl}^-) = 18,25$ (à 25°C) SILLEN (1971).

Nous avons extrait PtI_4^{2-} par MIBC et par chlorure de tributylammonium (TBA) 0,1 M dans MIBC ou AE en formant l'association ionique $(\text{TBA})_2\text{PtI}_4$.

TBA a été préparé selon la méthode décrite par ZIEGLER et BUCHOLZ (1963) qui l'ont utilisé pour l'extraction sélective du PtCl_6^{2-} .

Mode opératoire : Les solutions suivantes sont placées dans un tube et agitées 30 minutes.

Ph. organique : 5 ml MIBC ou 5 ml TBA 0,1 M dans MIBC ou AE.

" aqueuse : 5 ml, avec Pt^{IV} (1 à 8 $\mu g/ml$)

KI 0,1%

HCl 1 N

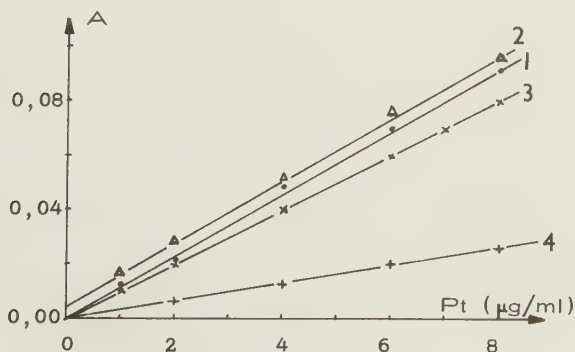
Après séparation des phases on mesure, dans le même tube, l'absorption de la phase organique et de la phase aqueuse en plongeant le capillaire d'abord dans la première ensuite dans la seconde. Les mesures se font contre des blancs. En procédant ainsi nous n'avons pas trouvé de Pt dans la phase aqueuse donc l'extraction est totale dans les conditions expérimentales.

Ainsi en traçant $A = f(Pt)$, pour la phase organique, nous obtenons une droite d'étalonnage (fig.40). Les conditions de mesures ont été les suivantes :

Source	Expansion	Fente	h	air	C_2H_2
25 mA	2	p:4	0,5 cm	p:9	p:5

p = position.

Fig.40. Variation de l'absorbance (A) de la phase organique en fonction de la concentration de Pt ($\mu g/ml$).



Légende de la fig.40.

	(a)	(b)
1. Ph. organique: MIBC	0,38	3,63
2. " " : TBA 0,1 M dans MIBC	0,38	3,63
3. " " : TBA 0,1 M dans AE	0,44	3,05
4. " aqueuse:	1,38	1,00

(a). Sensibilité : quantité de Pt ($\mu\text{g/ml}$) donnant 1% d'absorption.

(b). Exaltation du signal mesuré par rapport à celui de la solution aqueuse, pris comme 1 (sensibilité relative).

III. Extraction du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$:

Comme nous l'avons dit précédemment la formation du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ dépend de la concentration de HCl, de SnCl_2 , de la température et du temps de réaction. Pour le dosage colorimétrique au moyen de ce complexe SANDELL (1959) conseille une concentration HCl 1,5 à 3 N.

a. Formation du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ en fonction de (HCl).

Nous avons étudié la formation du complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3\text{Cl}_2^{2-}$ et en même temps l'extraction du Pt sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$, en fonction de (HCl) de 0 à 12 N, en utilisant $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ comme réactif et DE, qui n'extraît pas le complexe anionique, comme solvant.

La quantité de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ extraite est égale à la quantité de $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ formée puisque la réaction procède quantitativement selon le mécanisme suivant :



Les conditions d'extraction sont les suivantes :

Ph. organique : 5 ml $Pb(DDC)_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} M$ dans DE.

" aqueuse : 5 ml

$PtCl_6^{2-}$ 10 $\mu g/ml$

0,2 ml de $SnCl_2$ 30 % dans HCl 3 N.

HCl de 0,1 à 12 N

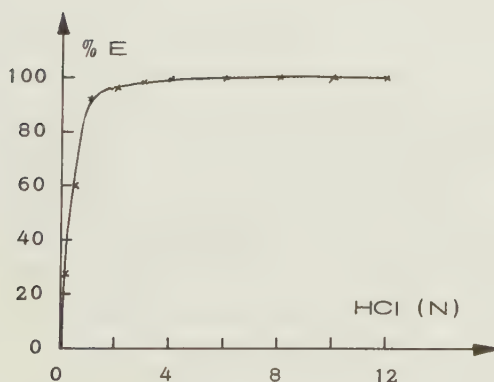
$t_{agitation}$: 30 minutes.

On prépare des blancs d'une manière identique.

Après séparation des phases, on mesure l'absorption de la phase organique directement dans le même tube en plongeant le capillaire dans cette phase. Le Pt est déterminé au moyen d'une droite d'étalonnage obtenue par la mesure de l'absorbance des solutions de $Pt(DDC)_2$ de concentration connues en dissolvant $Pt(DDC)_2$, préparé selon la méthode décrite dans le chapitre IV, dans DE. Les résultats sont représentés sous forme de diagramme (fig.41) qui donne le pourcent d'extraction de $Pt = \%$ de $Pt(SnCl_3)_2 Cl_2^{2-}$ formé en fonction de la concentration de HCl.

Fig.41. % E du Pt en fonction de (HCl).

$\% E > 99$ si $(HCl) > 3 N$.



b. Extraction du complexe $Pt(SnCl_3)_2Cl_2^{2-}$ par les solvants basiques.

Nous avons étudié l'extraction de ce complexe par MIBC et TBA 0,1 M dans MIBC et déterminé le Pt directement dans la phase organique par A.A.

Mode opératoire : Comme sous II sauf que l'on ajoute 0,2 ml d'une solution de $SnCl_2$ à 30 %, fraîchement préparé, à la place de KI, et que l'on prépare un blanc de manière identique pour chaque concentration de HCl.

Les résultats obtenus sont représentés sur le diagramme suivant (fig.42).

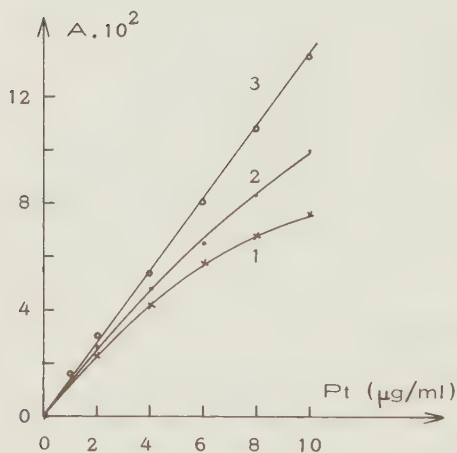


Fig.42. Variation de l'absorbance (A) en fonction de la concentration du Pt.

1. Extraction en milieu HCl 1 N.
2. " " " HCl 2 N.
3. " " " HCl 3 à 6 N.

L'observation de ce diagramme (fig.42) nous montre que l'extraction est complète pour $HCl \geq 3 N$. Sn qui est extrait en même temps, soit sous forme de son complexe avec Pt, soit comme $SnCl_3^-$ (15 à 20% de $SnCl_3^-$ sont extraits par EE en milieu HCl 6 N selon MORISSON et FREISER - 1966) n'interfèrent pas dans la détermination du Pt par A.A dans les conditions expérimentales citées.

c. Extraction du complexe $Pt(SnCl_3)_2 Cl_2^{2-}$ en présence d'autres cations.

Les éléments qui sont aussi extraits par des solvants oxygénés comme complexes chlorés sont (MORISSON et FREISER - 1966) : Sb^{5+} , As^{3+} , Ge^{4+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , Po^{2+} , Pa^{5+} , Tl^{3+} , et Sc^{3+} ; dans une moindre mesure Sb^{3+} , As^{5+} , Co^{2+} , In^{3+} , Te^{4+} , Sn^{2+} , et Sn^{4+} .

Nous avons seulement étudié l'extraction du complexe $Pt(SnCl_3)_2 Cl_2^{2-}$ en présence de Fe^{3+} et Au^{3+} .

1. En présence du Fe^{3+} :

Lors de la complexation de Pt par $SnCl_2$ en présence de Fe^{3+} nous avons à prendre en considérations les couples "ox-red" suivants (valeurs de E_o sont tirées de " Handbook of Chemistry and Physics " 1972-73.

Couple " Ox-Red "	Réaction	E_o (volt)
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0,77
Pt^{4+}/Pt^{2+}	$PtCl_6^{2-} + 2 e^- \longrightarrow PtCl_4^{2-} + 2 Cl^-$	0,74
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}$ (HCl 1 N)	0,139

Pour la complexation de Pt il faut d'abord totalement réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} non extractible dans les solvants oxygénés et ensuite complexer Pt. En procédant ainsi nous avons obtenu les résultats suivants.

Mode opératoire : On prépare des solutions (20 ml) contenant :

Pt^{4+} 5 $\mu g/ml$,

HCl 1N,

Fe^{3+} variable, de 500 à 5000 $\mu g/ml$ ($FeCl_3$).

On ajoute sur ces solutions du SnCl_2 à 30% dans HCl 4 N jusqu'à la disparition complète de la couleur du FeCl_3 et on met un léger excès de SnCl_2 . Ensuite, on extrait avec MIBC et on dose le Pt par A.A en mesurant l'absorption et en se référant à une droite d'étalonnage établie dans les mêmes conditions de mesures par extraction des solutions pures de $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2 \text{Cl}_2^{2-}$. Les résultats sont donnés ci-dessous.

Fe^{3+} $\mu\text{g/ml}$	500	1000	2500	5000
%E de Pt (sous forme de $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2 \text{Cl}_2^{2-}$)	>99	>99	>99	>99

2. En présence de Au^{3+} :

En présence de Au^{3+} nous aurons, outre les couples "ox-red" $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ déjà mentionnées, le couple suivant :

Couple	Réaction	E_0 (volt)
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$	$\text{AuCl}_4^- + 3 e^- \longrightarrow \text{Au}^0 + 4 \text{Cl}^-$	0,994

La valeur de E_0 est tiré de la même référence que les précédents.

Lorsqu'on ajoute une solution de SnCl_2 à une solution de AuCl_4^- il se forme un complexe de couleur brun foncé qui est extrait par les solvants oxygénés (EE, MIBC, AE, etc.). Dans la phase organique ce complexe, probablement un complexe anionique de l'or avec l'anion SnCl_3^- , se décompose lentement en donnant Au métallique. C'est pourquoi nous avons d'abord extrait AuCl_4^- par AE (supérieur aux autres solvants oxygénés) et ensuite formé le complexe anionique du Pt qui est extrait ensuite par MIBC et dosé comme précédemment par A.A. Les rendements d'extraction (%E) sont identiques à ceux obtenus en présence du Fe^{3+} (cas 1) pour des quantités de Au^{3+} allant de 500 à 5000 $\mu\text{g/ml}$.

V.3.4.3. EXTRACTION DE Pt SOUS FORME DE $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ ET DETERMINATION DE CE METAL PAR A.A.

V.3.4.3.1. INTRODUCTION.

Nous avons montré au chapitre IV que le complexe $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ se forme à partir de Pt^{2+} obtenu par la réduction de Pt^{4+} . Les conditions de cette réduction par divers agents réducteurs (Na_2SO_3 , SnCl_2 et KI) doivent donc être connues. Les études suivantes se portent sur les conditions de réduction du Pt^{4+} en Pt^{2+} par ces agents réducteurs suivies de la détermination du Pt, après extraction comme $\text{Pt}(\text{DDC})_2$, par A.A avec flamme.

V.3.4.3.2. CONDITIONS DE REDUCTION DU Pt^{4+} EN Pt^{2+} .

a. Réduction par Na_2SO_3 :

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Ph. organique : 5 ml de DBA-DDC $5 \cdot 10^{-3}$ M dans AE.

" aqueuse : 5 ml,

Pt^{4+} 4 $\mu\text{g/ml}$

Na_2SO_3 10% 0,5 ml

HCl variable, de 0,2 à 6 N.

Temps d'agitation : 30 minutes.

On prépare un blanc pour chaque concentration de HCl.

Après séparation des phases, les phases organiques sont directement aspirées dans la flamme et mesurées contre les blancs. Nous donnons les résultats obtenus sous forme de diagramme (fig.43).

Selon ce diagramme la réduction, par conséquent l'extraction incomplète pour $(\text{HCl}) \leq 6$ N. A cause de la miscibilité du solvant nous n'avons pu étudier le domaine $(\text{HCl}) \geq 6$ N.

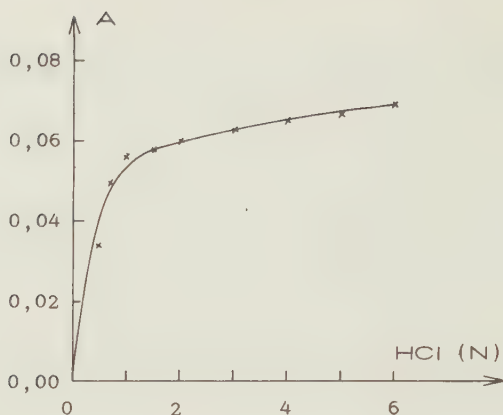


Fig.43. Variation de l'absorbance en fonction de (HCl),
réduction Pt^{4+} en Pt^{2+} par Na_2SO_3 .

b. Réduction par $SnCl_2$:

Le procédé expérimental est comme en (a) sauf que l'on remplace dans la phase aqueuse Na_2SO_3 par 0,1 ml de $SnCl_2$ à 30% dans HCl 4 N et l'on réajuste la concentration de HCl entre 0,2 et 12 N.

Les résultats sont représentés dans le diagramme suivant (fig.44).

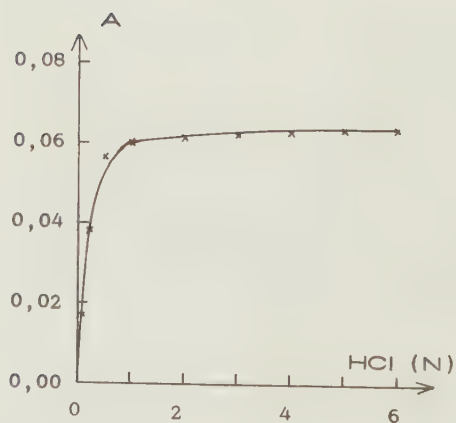


Fig.44. Variation de l'absorbance
en fonction de (HCl).

Réduction et extraction totale
pour $(HCl) \geq 3 N$.

c. Réduction par KI :

Le procédé expérimental est comme en (b), sauf 0,2 ml KI à 20% à la place de SnCl_2 .

Nous avons étudié cette réduction dans le domaine de pH 0 à 7 (DBA-DDC utilisé comme complexant) et (HCl) de 0 à 12 N ($\text{Pb}(\text{DDC})_2$ est utilisé comme complexant).

Les résultats obtenus et la droite d'étalonnage établie par le même procédé à HCl 6 N nous montrent que la réduction et l'extraction est totale dans les conditions étudiées (fig.45 et 46).

Fig.45. Variation de l'absorbance en fonction de pH et (HCl).

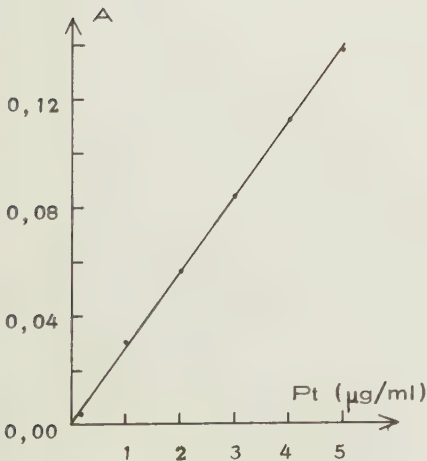
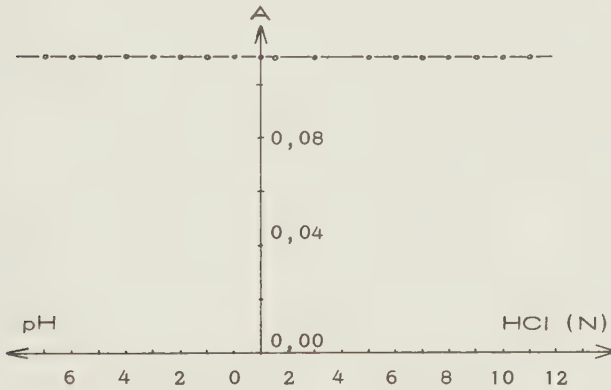


Fig.46. Variation de l'absorbance en fonction de la quantité de Pt ($\mu\text{g/ml}$).

Réduction par KI en milieu de pH 0 à 7 et HCl de 0 à 12 N.

Nous pouvons résumer comme suit les résultats obtenus aux paragraphes a, b, et c.

1. Extraction partielle du Pt par réduction avec Na_2SO_3 en milieu $\text{HCl} < 6 \text{ N.}$

2. Extraction quantitative du Pt par réduction avec SnCl_2 pour $\text{HCl} \geq 3 \text{ N.}$

3. Extraction quantitative du Pt par réduction avec KI à pH 0 à 7 et HCl 0 à 12 N.

V.3.4.3.3. EXTRACTION DU $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ EN PRESENCE D'AUTRES CATIONS.

Nous avons extrait le Pt sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en présence d'autres cations (Cu^{2+} , Ni, Co^{2+} , Cr^{3+} , Au^{3+} , Pb, Ag) en utilisant comme agent complexant soit DBA-DDC, soit $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ et comme solvant DE ou AE, suivie de la détermination par A.A avec flamme.

Mode opératoire : On prépare les solutions suivantes :

Ph. organique : 5 ml de DBA-DDC $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans AE.

" aqueuse : 5 ml avec ;

Pt^{4+} 4 $\mu\text{g/ml}$,

SnCl_2 30% 0,5 ml,

HCl 6 N.

Cations étrangers; diverses concentrations ($\mu\text{g/ml}$).

t agitation : 1 heure.

Le solvant organique est équilibré avec HCl 6 N avant l'extraction. Après séparation des phases on détermine le Pt par A.A au moyen d'une droite d'étalonnage établie en mesurant l'absorbance des solutions de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ de concentrations connues. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant (tableau XIX) sous forme d'erreur relative en %.

TABLEAU XIX

INTERFERENCES (% E.R) LORS DE L'EXTRACTION
ET DETERMINATION DU $Pt(DDC)_2$ EN PRESENCE DE
CATIONS ETRANGERS.

Cations étrangers ($\mu g/ml$)	% E.R	Cations étrangers ($\mu g/ml$)	% E.R
<u>Ag</u>		<u>Co²⁺ - Cu²⁺ - Ni</u>	
200	-3,7	10 20 40	-2,5
1000	-5,5	20 40 80	0
2000	+1,1	50 100 200	0,8
4000	-11,1	100 200 1000	0
6000	-11,1		
<u>Au³⁺</u>		<u>Pb</u>	
100	0	2000	+5,8
200	0	4000	+2,4
500	+13,5	8000	-2,9
1000	+11,1	12000	-5,8
		16000	-10,0
<u>Cr³⁺</u>			
200 à 6000	0		

Remarques :

La limite de détection est de $0,2 \mu g/ml$, c'est à dire 5% de la quantité de Pt utilisée. Autrement dit des variations de $\pm 5\%$ ne sont pas significatives.

Ag, mis sous forme de AgNO_3 en solution, précipite en partie comme AgCl et, pour Ag 4000 $\mu\text{g/ml}$, il y a coprécipitation du $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$. Nous avons montré par A.A sans flamme que cette précipitation est beaucoup plus importante si le Pt se trouve sous forme de PtCl_6^{2-} et non sous forme de complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ (chapitre VI).

Au^{3+} forme un complexe anionique avec SnCl_3^- et est extrait dans AE où le complexe se décompose en partie donnant de l'or colloïdal; il est de ce fait nécessaire de centrifuger pour séparer ce dernier avant les mesures.

Pb, ajouté sous forme de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, précipite en partie comme PbCl_2 ; dans ce cas, la coprécipitation du $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ ne devient importante que pour Pb > 10.000 $\mu\text{g/ml}$.

Pour les autres cations étudiés, on peut dire qu'il n'y a pratiquement pas d'interférence quoique dans les conditions réalisées le Cu^{2+} est en partie extrait, ce qui se reconnaît à la couleur du complexe $\text{Cu}(\text{DDC})_2$, tandis que le Cr^{3+} n'est pas du tout extrait dans la phase organique.

V.3.4.3.4. APPLICATION A LA DETERMINATION DU PLATINE DANS LES ROCHES.

Nous avons tenté de déterminer le Pt dans les roches par A.A avec flamme après extraction du Pt comme $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ dans un solvant organique. Cette méthode d'extraction a été appliquée aux boutons de Pb et aux perles Ag et Au provenant de la fusion plombreuse des échantillons de roches.

a. Applications aux boutons de Pb provenant de la fusion plombreuse des roches.

Les teneurs en Pt des roches étudiées étant nettement en dessous

de la limite de détection de la méthode nous avons ajouté le Pt comme étalon interne dès le début des opérations, c'est à dire, dans le mélange roche + fondant avant la fusion, décrite au chapitre VI.

Mode opératoire : Après fusion, le bouton de Pb obtenu (25 à 30 gr) est mis dans un scorificateur et sa taille est réduite à environ 0,5 à 1 gr par le procédé de scorification (chapitre VI). Le bouton ainsi réduit est d'abord dissout dans un bécher en téflon par HNO_3 30% et ensuite attaqué par 10 ml d'eau régale et chauffé jusqu'à évaporation. Le résidu est repris deux fois avec HCl 12 N et évaporé à sec afin de chasser les vapeurs nitreuses et d'empêcher la formation des complexes nitrosylés du Pt. Finalement on reprend avec 10 ml de HCl 6 N et on réduit avec 1 ml de SnCl_2 30%, on extrait le Pt sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en agitant 30 minutes la phase aqueuse avec 5 ml de $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M dans MIBC.

Après l'agitation, on centrifuge le PbCl_2 qui précipite et on mesure l'absorption contre un blanc préparé d'une manière identique à l'échantillon mais ne contenant pas de Pt comme étalon interne. Le Pt est déterminé au moyen d'une droite d'étalonnage préparé en même temps. Les résultats obtenus sur un échantillon de pyroxénite sont représentés dans le tableau suivant.

Echantillon	Pt ajouté ($\mu\text{g/ml}$)	Pt trouvé ($\mu\text{g/ml}$)	% E.R
Pyroxénite (20 gr)	-	-	-
" " "	5	4,6	- 8,0
" " "	10	8,9	-11
" " "	15	14,1	- 6,0
" " "	20	18,1	- 9,5
" " "	30	27,4	-11,4
" " "	40	36,8	- 9,2

% E.R : pourcent d'erreur relative.

b. Application aux perles d'Ag et d'Au obtenues par fusion et coupellation des échantillons de roche.

Comme dans le cas précédent nous avons ajouté le Pt en solution sur le mélange roche + fondant + 10 mg Au ou Ag ajoutés sous forme de solution (AuCl_3) et (AgNO_3) respectivement. Après fusion et coupellation des boutons de Pb, selon la méthode décrite, les perles d'or et d'argent sont nettoyées, si nécessaire, dans l'acide acétique 6 N. Les perles d'argent sont d'abord dissoutes dans HNO_3 30%, puis on ajoute 10 ml d'eau régale, on évapore à sec et on chasse les vapeurs nitreuses par évaporation répétée avec HCl 12 N (3 fois 5 ml) et finalement on reprend le tout avec 3 fois 2 ml de HCl 6 N que l'on met dans un tube. On centrifuge AgCl et lave le précipité 3 fois avec 3 ml de HCl 6 N. Les solutions de lavage et la solution mère sont introduites dans une ampoule à robinet et extraites après réduction par 1 ml de SnCl_2 30%, en agitant soit par MIBC pur soit par 10 ml de $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M dans MIBC. La détermination du Pt se fait par A.A en aspirant la phase organique dans la flamme et en se référant à une droite d'étalonnage établie en même temps.

Tandis que la perle d'or est dissoute dans 10 ml d'eau régale, évaporée à sec et reprise par HCl concentré comme ci-dessus et est évaporée. Finalement, on reprend avec 10 ml de HCl 3 N et on extrait AuCl_4^- avec 10 ml de AE.

La phase organique est lavée avec 5 ml HCl 6 N et on combine les deux phases aqueuses. Le Pt est extrait sous forme de son complexe anionique $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2 \text{Cl}_2^{2-}$ avec 5 ml de MIBC et déterminé dans la phase organique comme précédemment.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant.

Echantillon	Pt mis ($\mu\text{g/ml}$)	Pt trouvé ($\mu\text{g/ml}$)			
		Perle d'Ag	% E.R	Perle d'Au	% E.R
15 gr					
Pyroxénite	-	-	-	-	-
"	10	8,9	-11	9,1	-9
"	20	18,2	- 9	19,0	-5
"	30	28,5	- 5	28,0	-6,7
"	40	37,7	- 5,8	37,1	-7,3
"	50	46,1	- 7,8	46,7	-6,6

V.4. CONCLUSIONS.

L'extraction et le dosage du Pt dans la phase organique par A.A élimine non seulement les interférences mais augmente également la sensibilité du dosage. Pour une concentration $\text{HCl} < 6 \text{ N}$ on peut utiliser MIBC ou AE pour l'extraction du Pt soit sous forme de son complexe $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ ou sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$. Pour $\text{HCl} > 6 \text{ N}$ la miscibilité de ces deux solvants augmente considérablement; dans ce cas on peut utiliser DE comme solvant pour extraire le Pt sous forme de $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ en utilisant $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ ou DBA-DDC comme réactif.

D'autre part le procédé qui consiste, d'abord, à extraire les autres cations, en particulier le Fe^{3+} , d'une solution obtenue par lessivage acide (attaque $\text{HF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ ou HF puis $\text{HBr} + \text{Br}_2$) des échantillons de roche et à laisser le Pt en solution avant de l'extraire comme $\text{Pt}(\text{DDC})_2$ ou comme $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$, est très long et demande un grand nombre d'extraction pour éliminer les autres cations.

CHAPITRE VI

DETERMINATION DU PLATINE PAR ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME.

VI.1. INTRODUCTION.

Jusqu'à une époque très récente (1968) la flamme était utilisée comme seul moyen d'atomisation. Néanmoins pour l'analyse des petites quantités de liquides ou de solides et pour l'analyse des éléments traces dans des grands volumes de matériaux, il est avantageux de concentrer les éléments dans un petit volume. Ceci se réalise facilement dans une cellule utilisée dans les techniques récentes d'absorption atomique sans flamme.

Il existe différentes méthodes d'atomisation sans flamme (L'VOV - 1968, KIRKBRIGHT - 1971, ROBINSON et SLEVIN - 1973). Nous ne considérerons toutefois que le four à graphite de MASSMANN (1968) avec lequel nous avons effectué nos travaux (fig.47).

VI.2. APPAREILLAGE.

L'appareillage utilisé consiste en quatre parties :

1. Spectromètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER 290.
2. Four à graphite de MASSMANN.
3. programmeur, réalisé dans les laboratoires ANALIX S.A - Genève.
4. Enregistreur METROHM LABOGRAPH 471.

Ici nous parlerons très brièvement du four à graphite et du programmeur.

- a. Four à graphite de MASSMANN (fig.47).

Le four à graphite de MASSMANN consiste en un tube de graphite de 50 mm de long et 10 mm de diamètre, à travers lequel

passer le rayon lumineux de la lampe à cathode creuse de l'élément à doser. L'échantillon (1 à 100 μ l) est introduit dans le four au moyen d'un trou central (2 mm de diamètre).

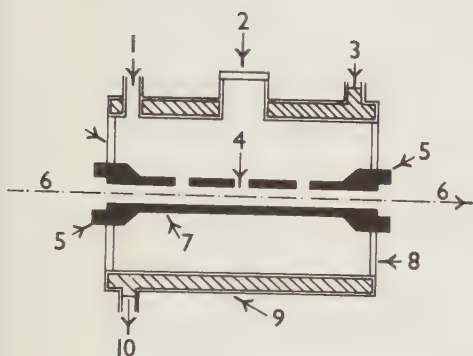


Fig.47. Four à graphite de MASSMANN.

1. Entrée de gaz.
2. Fenêtre amovible.
3. Entrée d'eau.
4. Echantillon.
5. Connecteur électrique.
6. Le rayon de la lampe.
7. Tube de graphite.
8. Isolant.
9. Carapace métallique.
10. Sortie d'eau.

Le four est purgé par un gaz inerte (azote ou argon), afin de protéger de l'oxydation le tube et l'échantillon, au cours des opérations.

b. Programmeur.

Le chauffage du four s'effectue, électriquement, en trois étapes :

- Séchage : (jusqu'à 6 V ou 1800°C), en pratique 1 V ou 100 à 130°C. Avec un temps de séchage pouvant aller jusqu'à 120 secondes.

- Pyrolyse : (jusqu'à 6 V ou 1800°C), avec un temps de pyrolyse pouvant aller jusqu'à plusieurs minutes.

- Atomisation : (jusqu'à 11 V ou 2700°C), avec un temps d'atomisation pouvant aller jusqu'à 120 secondes.

La sélection des températures et des temps de chauffage, pendant ces trois étapes, se fait au moyen du programmeur qui effectue automatiquement le programme choisi en déclanchant en même temps le gaz inerte dont le débit est fixe et contrôlable au moyen de quatre manomètres.

En outre un dispositif, commandé par le programmeur, permet de couper le gaz inerte juste au moment de l'atomisation, si on le désire, ce qui a pour effet d'augmenter l'amplitude du signal mesuré et un stabilisateur de tension automatique qui permet d'avoir toujours la même tension aux bornes du four, ce qui donne une température fixe d'atomisation.

VI.3. PROCEDE DE MESURE, THEORIE ET PRATIQUE.

La solution de l'échantillon (1 à 100 μ l) est introduit dans le four après avoir sélectionné le programme des opérations qui consiste à choisir; le gaz inerte, les durées et températures de séchage , de pyrolyse et d'atomisation, sur le programmeur. Les autres conditions de mesure, c'est à dire, la puissance de la source, fente, expansion et vitesse d'enregistrement se font séparément. Ensuite, on enclenche le programmeur, toutes les opérations indiquées plus haut se font automatiquement, et l'enregistreur donne un pic dont la hauteur est proportionnelle à la quantité d'échantillon atomisée (et à la quantité d'échantillon dosé) et varie linéairement avec elle dans certaines limites.

$$h_{pic} = f (M) \quad M = \text{quantité d'élément atomisée (ng)}.$$

Lorsque l'élément à analyser est complètement atomisé le nombre d'atomes (N_{pic}) de l'élément dans le four est égale au nombre d'atomes (N_o) de l'élément dans l'échantillon.

$$N_{pic} = N_o = \frac{N_{av} \cdot M}{A}$$

$$N_{av} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1} \quad \text{Nombre d'Avogadro}$$

$$A = \text{poids atomique de l'élément.}$$

La hauteur du pic (h_{pic} exprimée en absorbance ou unité arbitraire) est proportionnelle à l'épaisseur du milieu absorbant mesuré le long de la propagation du faisceau de radiation dans le four.

$$h \propto \int_0^l N(x) dx$$

$N(x)$ = concentration des atomes au point x du volume.

l = épaisseur optique (longueur totale du milieu absorbant).

D'où on peut écrire l'équation suivante pour Nt (le nombre total d'atomes au moment t) dans un four de section S constante.

$$N_{\text{pic}} = Nt = S \int_0^l Nt(x) dx$$

$$Nt(x) dx = \frac{N_{\text{av}} \cdot M}{A \cdot S}$$

Cette dernière équation montre que l'épaisseur optique effective ne dépend que de la quantité d'élément dans l'échantillon et de la section transversale du four, si la vapeur atomique est distribuée uniformément dans le four.

VI.4. FACTEURS INFLUENÇANT L'AMPLITUDE DU SIGNAL MESURE.

a. Effets du gaz inerte et de la température sur l'atomisation du Pt.

L'atomisation d'un échantillon dans un four à graphite commence à une T inférieure à la T d'ébullition et continue dans un intervalle de T proche de celle-ci et elle dépend de la pression du gaz inerte. D'autre part la vapeur atomique peut subir des pertes par divers processus : condensation sur les parties moins chaudes du four, diffusion vers les ouvertures du four. La première de ces causes peut être négligée à cause du chauffage rapide, de la haute T atteinte et des faibles dimensions du four. Tandis que la perte par diffusion de la vapeur atomique dans un

gaz dépend de son coefficient de diffusion (D) qui à son tour dépend des conditions expérimentales, pression, T et nature du gaz.

Le four étant ouvert à ses deux extrémités la pression est d'environ 1 atmosphère. Nous avons donc étudié l'influence des deux autres facteurs, à savoir, l'influence de la T et l'influence de la nature du gaz inerte sur le signal observé lorsqu'on atomise le Pt dans le four à graphite.

La T du four est déterminée au moyen d'une courbe d'étalonnage, établie par le fabricant et contrôlée au moyen d'un pyromètre optique aux laboratoires ANALIX, donnant la T en fonction de la tension aux bornes du four ($T = f(\text{tension } V)$). La tension est contrôlée par le stabilisateur et sa lecture se fait au moyen d'un numériseur (digital readout system).

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

Source : 12 mA

Fente : minimum ($2 \text{ } \mu\text{m}$)

Expansion : 1

$t_s = 40 \text{ sec}$ (temps de séchage) $T_s = 100^\circ\text{C}$ ($1,1 \text{ V}$).

$t_p = 30 \text{ ''}$ ('' de pyrolyse) $T_p = 850^\circ\text{C}$ (3 V).

Gaz inerte : argon et azote.

T atomisation = variable, de 900°C à 2700°C (de $6,5$ à 11 V).

On introduit dans le four $20 \text{ } \mu\text{l}$ d'une solution de Pt (40 ng) et on enregistre le pic d'absorption. Cette opération est répétée 3 fois pour chaque T et le four est chauffé automatiquement au maximum (2700°C) à la fin de chaque mesure pour nettoyer et éliminer toute trace de Pt avant de faire la mesure suivante. Les résultats obtenus avec l'argon et l'azote comme gaz inerte sont représentés sur le diagramme (fig.48).

Ce diagramme nous montre que toutes conditions égales :

a. On obtient une absorption plus grande avec l'argon qu'avec l'azote.

b. L'absorption augmente, en fonction de la T , au début linéairement, mais atteint un palier pour $T \geq 2600^{\circ}\text{C}$. Pour ces températures les faibles variations de T n'ont pratiquement pas d'influence sur l'amplitude du signal mesuré.

c. Sur le palier des courbes le rapport des hauteurs des pics est

$$h_{\text{pic}}^{\text{A}} / h_{\text{pic}}^{\text{N}} = 1,34$$

Cette différence de l'absorption, suivant que le gaz inerte est de l'argon ou de l'azote, provient du coefficient de diffusion différents de Pt dans ces deux gaz.

A la suite de ces observations nous avons choisi l'argon comme gaz inerte protecteur et $T = 2600^{\circ}\text{C}$ (ou 10,2 V aux bornes du four) pour les mesures des échantillons de Pt.

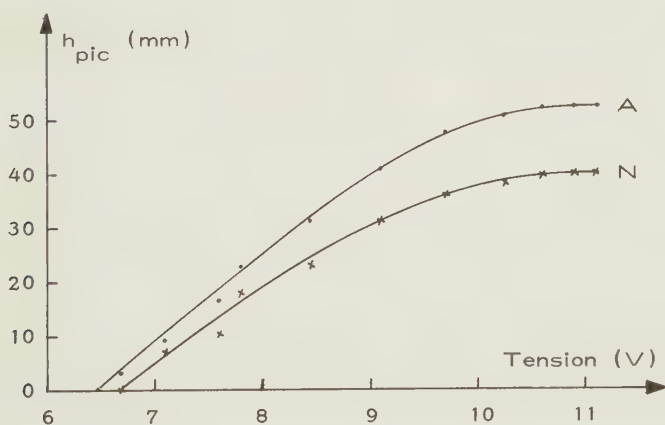


Fig.48. Variation de h_{pic} en fonction de la tension (V) aux bornes du four.

A : argon.

N : azote.

Pt : 40 ng.

b. Effet de l'arrêt du gaz porteur au moment de l'atomisation.

Comme nous l'avons dit précédemment l'arrêt du gaz inerte juste au moment de l'atomisation permet d'obtenir une plus grande absorption en empêchant la dilution de la vapeur atomique par le gaz.

Nous avons établi le diagramme expérimental suivant dans les conditions instrumentales indiquées ci-dessus (a), en mesurant h_{pic} pour une même quantité de Pt, en faisant alternativement 2 mesures avec gaz et 2 mesures sans gaz.

Sans gaz on obtient une h_{pic} 2 fois plus grande que celle obtenue avec le gaz (fig.49).

Fig.49. Spectre d'absorption du Pt (10 à 40 ng) avec et sans le courant d'argon (expansion minimum).

A. H_2O seul.

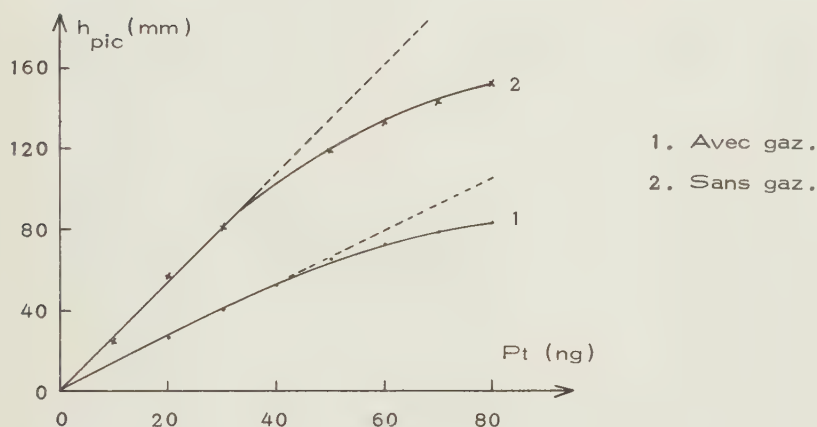
I, II, III, et IV Pt 10, 20, 30 et 40 ng mesurés avec argon.

I', II', III', et IV' Pt 10, 20, 30, et 40 ng mesurés sans argon.



Avec gaz la linéarité est observée jusqu'à 50 ng de Pt, sans gaz jusqu'à 35 ng de Pt (fig.50).

Fig.50. Variation de h_{pic} en fonction de la quantité de Pt (ng) avec et sans gaz porteur (argon).



VI.5. SENSIBILITE, LIMITE DE DETECTION ET FIDELITE DES MESURES.

Nous avons déterminé, dans les conditions de mesures optimales (VI.4, a), la sensibilité, la limite de détection (L.D) et la fidélité, en faisant 42 mesures successives avec une quantité de Pt égale à 20 ng (fig.51)

Nous avons adopté les définitions données par MARIEE et PINTA (1970) et avons calculé au moyen des paramètres statistiques définis par les équations suivantes tirées de LACROIX (1962).

Fig.51. PICS D'ABSORPTION DU Pt OBTENUS PAR A.A SANS FLAMME.

Conditions de mesure :

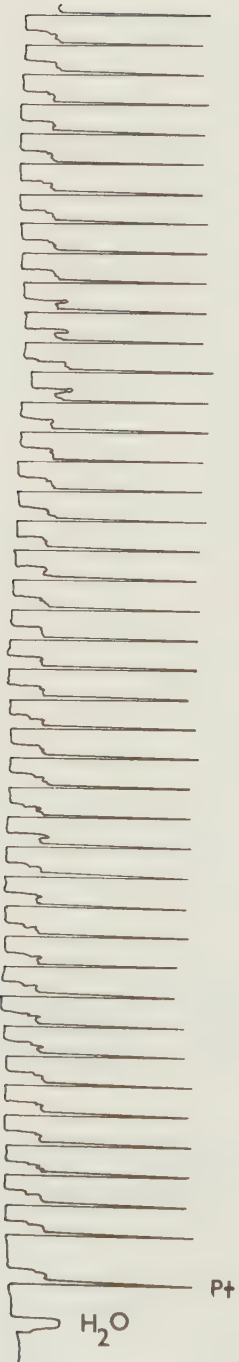
Pt 20 ng/20 μ

gaz porteur : argon

source : 12 mA

expansion : 1

tension d'atomisation : 10,2 V (2600°C)



$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad \text{moyenne arithmétique.}$$

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{variance}$$

$$s = \sqrt{v} \quad \text{écart type}$$

$$s\% = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad \text{coefficient de variation.}$$

$$s_m = s \cdot n^{-1/2} \quad \text{écart moyen ou erreur type.}$$

Où x = grandeur mesurée.

n = nombre de mesures.

Sensibilité :

Pour une concentration donnée : elle est définie comme le quotient de l'accroissement de la grandeur mesurée (Δx) sur l'accroissement correspondant de la concentration de l'élément chimique dosé (ΔC) ; soit :

$$\text{Sensibilité} = \frac{\Delta x}{\Delta C}$$

et est égale à la pente de la droite d'étalonnage $x = f(C)$.

Sensibilité inverse (" sensitivity ") :

S'exprime par $S.I = \Delta C / \Delta x$. Couramment, on la prend égale à la concentration de l'élément dosé qui produit une absorption de 1% ou une absorbance de 0,0044.

Nous l'avons déterminée en calculant la pente de la droite $C = f(x)$ où C est donnée en ng et x (hauteur du pic) en mm.

Limite de détection ("limit of detection") :

Elle est définie comme la quantité minimale en l'élément dosé qui peut être détectée avec une probabilité de 95%. Nous l'avons calculée en la prenant égale à la quantité pour laquelle la hauteur du pic a une valeur triple de celle de l'écart moyen de la hauteur du pic du milieu de référence (du blanc).

$$L.D = 3 \cdot s_b \cdot n^{-1/2} \quad \text{limite de détection.}$$

Fidélité ("precision") :

Au voisinage d'une valeur donnée de la concentration de l'élément dosé : étroitesse de l'accord entre les valeurs expérimentales obtenues au cours d'un ensemble de déterminations effectuées dans des conditions données. Elle est égale pour $n > 30$ et pour une probabilité de 95% à

$$F = 2.s \quad \text{fidélité}$$

$$F \% = \frac{2.s.100}{\bar{x}} \quad \text{fidélité relative en \%}$$

Les valeurs ci-dessous sont obtenues en transformant les hauteurs de pic en ng de Pt au moyen d'une courbe d'étalonnage établie en même temps (fig.52).

S.I (ng/mm)	F%	L.D (ng)
-----	--	-----
0,7	5	0,25

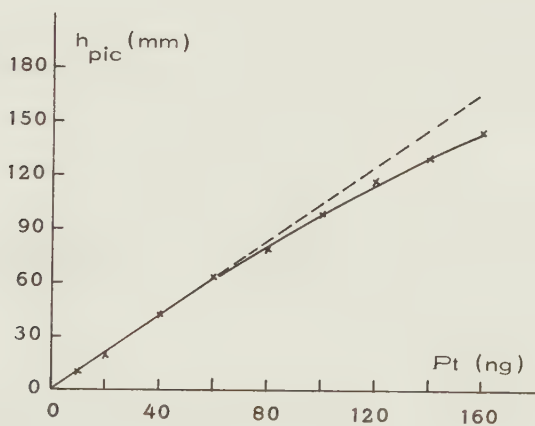
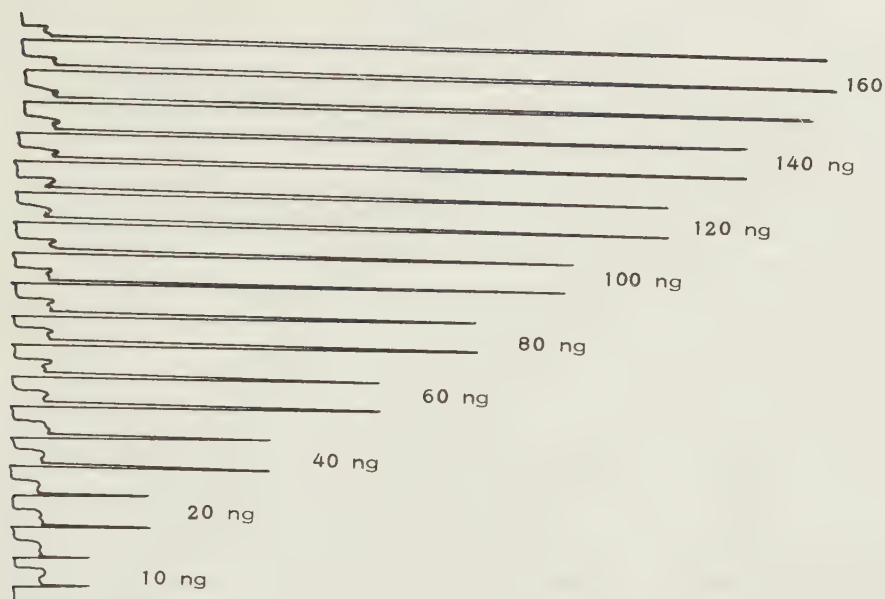


Fig.52. Pics d'absorption et droite d'étalonnage, h_{pic} (mm) en fonction de la quantité de platine (ng).

VI.6. MECANISME DE DISSOCIATION DES COMPOSES DANS LE FOUR A GRAPHITE.

La dissociation des composés réfractaires du type MeO dépend de la pression partielle de l'oxygène. Dans le four à graphite, la pression partielle de l'oxygène est régie par la réaction :



Cette réaction, ainsi que le gaz inerte purgeant (exempté d'oxygène) entraînent dans le four la présence d'une atmosphère très réductrice, ce qui conduit à une meilleure dissociation de l'échantillon en vapeur atomique. C'est pourquoi, dans le four à graphite, les interférences sont nettement plus faibles que celles rencontrées dans la flamme. Pour le cas du Pt nos études ultérieures ont montré qu'elles sont dues essentiellement à la dispersion du rayon incident ("light scattering") lorsque la quantité de cations étrangers, pendant l'atomisation, dépasse une certaine limite (environ 10.000 ng ou plus).

VI.7. ETUDE DES INTERFERENCES.

Nous avons étudié les interférences cationiques et anioniques.

VI.7.1. INTERFERENCES CATIONIQUES.

Nous avons étudié les interférences de divers cations (Au^{3+} , Ag, Pd, Pb, Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni, Co^{2+}), à diverses concentrations, sur la détermination de Pt, dans les conditions instrumentales optimales (VI.4 a).

Mode opératoire : 20 μl d'une solution de Pt (1 $\mu\text{g/ml}$) et cation étranger (en quantité variable) est introduit dans le four et l'absorption mesurée. Le Pt est déterminé au moyen de la méthode d'étalonnage par encadrement.

Dans le tableau suivant (XX) nous donnons les résultats obtenus.

TABLEAU XX

INTERFERENCES CATIONIQUES (% E.R) LORS DE LA
DETERMINATION DU Pt (20 ng) PAR A.A SANS FLAMME.

<u>Au³⁺ (ng)</u>	<u>% E.R</u>	<u>Cu²⁺ (ng)</u>	<u>% E.R</u>	<u>Pd (ng)</u>	<u>% E.R</u>
0	0,0	0	0,0	0	0,0
40	-2,5	4000	+1,5	40	-2,5
200	-3,0	8000	0,0	200	0,0
1000	-4,5	12.000	+1,5	1000	+0,5
2000	-4,0	20.000	-0,5	2000	-4,5
10.000	-4,5	40.000	+7,0	-	-
100.000	+27,5	-	-	-	-

<u>Cr³⁺ (ng)</u>	<u>% E.R</u>	<u>Co²⁺ (ng)</u>	<u>% E.R</u>	<u>Ni (ng)</u>	<u>% E.R</u>
0	0,0	0	0,0	0	0,0
200	-2,5	200	0,0	200	-5,0
1000	-4,5	1000	-3,5	1000	-4,5
2000	+2,5	2000	+4,0	2000	-3,5
10.000	+2,5	10.000	-1,0	10.000	-3,0
16.000	+11,5	14.000	+12,5	16.000	-1,0

Compte tenu de la fidélité des mesures ($\pm 5\%$) nous pouvons dire
que, dans les conditions expérimentales, il n'y a pas d'interférence
de :

$$\text{Au}^{3+} \leq 10.000 \text{ ng}$$

$$\text{Pd} \leq 2000 \text{ ng}$$

$$\text{Cr}^{3+} \leq 20.000 \text{ ng}$$

$$\text{Co}^{2+} \leq 10.000 \text{ ng}$$

$$\text{Ni} \leq 16.000 \text{ ng}$$

$$\text{Cu}^{2+} \leq 20.000 \text{ ng}$$

Le fait que l'interférence due au cation étranger devient importante à partir d'une certaine quantité de celui-ci et se fait toujours dans le même sens (+ % E.R) montrent qu'elle est due à la dispersion du rayon incident. Du point de vue analytique cela conduit aux résultats pratiques suivants :

La quantité totale (ng) de cations étrangers dans le four ne doit pas dépasser une certaine limite, environ 12.000 à 14.000 ng. En effectuant les opérations suivantes, on peut éviter l'interférence due à la dispersion du rayonnement incident.

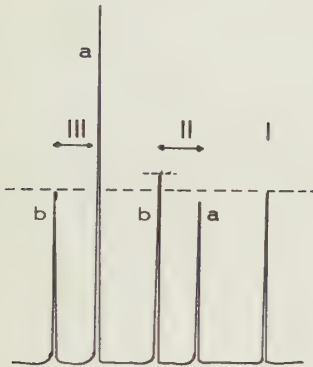
- a. Si la quantité de Pt est suffisante, il suffit de diluer la solution mère ou d'introduire dans le four des faibles volumes de solution (1 à 5 μ l).
- b. Effectuer une séparation préalable (par extraction, copré-
cipitation, etc.) soit de Pt, soit de la masse de cation l'accompagnant.
- c. Si les cations accompagnant le Pt sont volatils ils peuvent être séparés par distillation fractionnée au stade de pyrolyse (Hg, Ag, Pb, Te, Se, et autres éléments à faible température d'ébullition).

VI.7.1.1. INTERFERENCE DES ELEMENTS VOLATILS ET LEUR ELIMINATION - APPLICATION AU PLOMB.

Pb ($T_{éb} = 1740^{\circ}\text{C}$) plus volatil que Pt ($T_{éb} = 3827 \pm 100^{\circ}\text{C}$) peut être séparé par distillation fractionnée au stade de pyrolyse.

En effet lorsque la quantité de Pb est importante, environ 20.000 ng, on observe un pic d'absorption non spécifique (due à la dispersion de la radiation incidente) causé par l'aérosol des vapeurs atomiques du Pb déjà au stade de la pyrolyse. Plus la T de pyrolyse est grande, plus ce pic est important, montrant par là qu'une plus grande quantité de Pb est distillée par augmentation de la température. Les deux exemples suivants illustrent la séparation de Pb au stade de la pyrolyse lorsqu'on travaille avec 20 ng de Pt, 80.000 ng de Pb pour deux T de pyrolyse différentes (fig.53).

Fig.53. Détermination du Pt en présence de Pb à deux T de pyrolyse différentes (h réduites à la moitié des valeurs initiales).



I. Pic du Pt pur (20 ng).

II. Pics du système Pt + Pb

a. Pic de pyrolyse (950°C) de Pb.

b. Pic d'atomisation (2600°C)
de Pt + Pb.

III. Pics du système Pt + Pb.

a. Pic de pyrolyse (1500°C) de Pb.

b. Pic d'atomisation (2600°C)
de Pt + Pb

En procédant ainsi , avec des quantités croissantes de Pb, nous avons obtenu les résultats suivants pour T de pyrolyse de 950°C (3,2 V) et 1500°C (4,7 V). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Interférence de Pb (% E.R) à deux T de pyrolyse différentes.

Pb (ng)	Pb/Pt (ng/ng)	% E.R	
		Tpyr = 950°C	Tpyr = 1500°C
4.10 ³	200	+ 5,5	+ 2,5
8. "	400	+ 4,0	+ 3,5
12. "	600	+ 3,5	+ 3,0
16. "	800	+ 7,5	- 2,5
80. "	4000	+ 7,5	0,0
200. "	10.000	+ 28,0	+ 1,5
360. "	36.000	très grand	+ 4,5

Le tableau précédant montre qu'il n'y a pas d'interférence lorsque la séparation du Pb se fait à 1500°C pour les quantités de Pb utilisées et qu'il y a une légère interférence du Pb, jusqu'à 10^5 ng , si la séparation se fait à plus faible T (950°C); l'interférence devient importante pour des plus grandes quantités de Pb à cette T de séparation à cause d'une distillation incomplète du Pb.

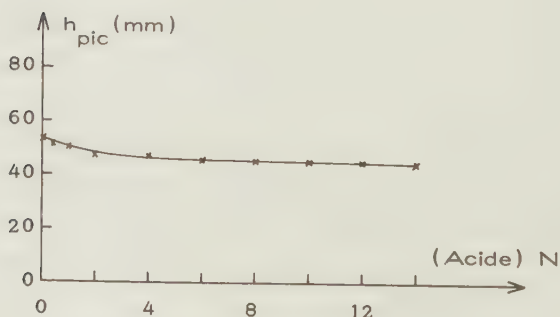
Il faut en outre remarquer que la distillation du Pb est très rapide (environ 1 seconde) et des temps de distillation plus longs n'ont pas d'influence et, à des températures de distillation plus élevées (environ 1700°C ou $5,5 \text{ V}$), on n'a pas observé l'entraînement du Pt dont l'atomisation se situe aux environs de 1900°C ($6,5 \text{ V}$ aux bornes du four) dans les conditions étudiée.

VI.7.2. INTERFERENCES ANIONIQUES.

Nous avons étudié l'influence de HCl et HNO_3 sur l'absorption du Pt.

$10 \mu\text{l}$ de solution de HCl ou HNO_3 de diverses concentrations contenant $2 \mu\text{g/ml}$ sont introduites dans le four à graphites et les mesures sont effectuées dans les conditions instrumentales habituelles (VI.4 a). Pour les deux acides on obtient le même résultat (fig.54).

Fig.54. Variation de h_{pic} de 20 ng de Pt en fonction de la concentration en HCl ou HNO_3 de la solution.



Ce diagramme (fig.54) montre que la diminution de la hauteur du pic est plus important pour une concentration d'acide de 0 à 4 N et ne varie pratiquement plus au delà de 4 N.

VI.8. EFFET DU VOLUME DE SOLUTION INTRODUITE DANS LE FOUR SUR L'ABSORPTION DE Pt.

Nous avons introduit dans le four 5 à 100 μ l de solution contenant toujours la même quantité de Pt (10 ng) et mesuré l'absorption dans les conditions optimales. Les résultats obtenus montrent que le volume de solution introduite, dans les conditions expérimentales, n'a pratiquement pas d'effet sur la hauteur du pic d'absorption. Autrement dit le gradient de température du four n'est pas important dans ces conditions (10,2 V aux bornes du four, soit environ 2600°C).

VI.9. METHODES DE CONCENTRATION DE Pt ET SA DETERMINATION PAR A.A SANS FLAMME

Nous avons étudié la concentration de Pt par les méthodes de coprécipitation et fusion plombeuse ("fire assaying")-coupellation et avons appliqué ces méthodes dans la détermination de Pt par A.A sans flamme.

VI.9.1. METHODES DE COPRECIPITATIONS.

VI.9.1.1. INTRODUCTION.

La possibilité de séparation par distillation, au stade de la pyrolyse, des éléments relativement volatils nous a amené à appliquer la coprécipitation de Pt par des éléments tels que Hg (Téb. 357°C), Se (Téb. 685°C) et Te (Téb. 1390°C) et ensuite à séparer ces éléments, de Pt, pendant l'étape de pyrolyse.

La coprécipitation par $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$, Se et Te a été utilisée pour la séparation et l'enrichissement des traces de métaux nobles dans de grands volumes de solution (SANDELL - 1959). Récemment BAYERMANN (1964) a étudié le rendement des coprécipitation des métaux nobles en quantité de l'ordre de ng au mg par Se et celle du Pt et Pd par le mélange $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$.

Nous avons appliqué ces méthodes de coprécipitation à la séparation du Pt (en quantité de μg) dans des solutions synthétique et étudié les possibilités de détermination du Pt ainsi séparé au moyen de A.A sans flamme.

VI.9.1.2. RAPPELS THEORIQUES.

Selon KOLTHOFF et coll. (1969), on peut classer comme suit les phénomènes de coprécipitation :

I. Adsorption de l'ion étranger à la surface du précipité,

a. Adsorption des sels ayant un ion commun avec le précipité. Dans ce cas, l'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité et de la dissociation électrolytique du composé adsorbé.

b. Adsorption des sels n'ayant pas d'ion commun avec le précipité (échange d'ion).

c. Echange entre l'ion adsorbé sur la surface du précipité et d'autres ions se trouvant dans la solution.

II. Occlusion de l'ion étranger par le précipité,

d. Par formation de solution solide (cristaux mixtes).

e. Coprécipitation par piégeage.

La coprécipitation du Pt par Te et Se se fait sous forme de tellure et sélénure de Pt respectivement, selon SANDELL (1959) et d'ailleurs KULIFAY (1963) prépare les tellures et séléniures de Hg, Pt, Pd, Bi, Ru, Rh, Os, Ir, Cu, Ag, et Au dans les conditions

très voisines de celles utilisées pour la coprécipitation du Pt par ces deux éléments. Autrement dit lors de la coprécipitation du Pt par Se ou Te les éléments cités plus haut précipiteraient, certains quantitativement (Au, Ag, et Pd).

Tandis que dans la coprécipitation par un mélange de $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$, à part l'adsorption du Pt à la surface de Hg_2Cl_2 , il y a une réaction d'échange, en milieu chlorhydrique, suivant la réaction;



à la surface des gouttelettes de Hg métallique formé lors de la réduction du HgCl_2 en solution par un réducteur fort (SnCl_2 par exemple).

VI.9.1.3. COPRECIPITATION DU Pt PAR $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ ET DETERMINATION PAR A.A SANS FLAMME.

Procédé expérimental :

Dans une solution contenant du Pt en quantité de l'ordre du μg on ajoute 10 ml d'une solution de HgCl_2 (1 mg/ml) et, goutte à goutte, 1 ml d'une solution de SnCl_2 30% (dans HCl 6 N). Le mélange $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$, de couleur grise, qui précipite est centrifugé dans un tube après chauffage à ébullition et refroidissement. On lave le précipité 3 fois avec 5 ml de HCl 0,1 N. On le dissout ensuite dans 1 ml d'eau régale et on évapore à sec. A ce stade une bonne partie du mercure est éliminée par évaporation. Le résidu est repris avec exactement 1 ml de HCl 3 N et c'est sur cette solution qu'on effectue les mesures d'absorption en mettant 20 μl de solution dans le four et en comparant l'absorption obtenue à celles des mêmes quantités de Pt évaporées à sec et reprises avec 1 ml de HCl 3 N, cela afin de tenir compte des pertes par l'adsorption sur les parois du tube. Ce dernier point est important car pour des quantités de Pt de 1 $\mu\text{g/ml}$ l'adsorption peut

être assez grande et il est nécessaire de traiter les solutions témoins comme les solutions des échantillons, sauf dans la phase de coprécipitation, pour tenir compte de ce facteur et préparer toujours plusieurs solutions témoins contenant la même quantité initiale de Pt que l'échantillon.

Nous avons fait cette expérience en présence d'un grand excès de Fe^{3+} (sous forme de FeCl_3) qu'il faut réduire totalement par SnCl_2 (jusqu'à la disparition totale de la couleur jaune de FeCl_3) avant la précipitation du mélange $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$. Les résultats obtenus et ceux de BAYERMANN sont donnés dans le tableau suivant.

Coprécipitation du Pt par un mélange de $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$

	I			II	
Pt mis	50 ng	2 μg	2 mg	1 μg	10 μg
% coprécipité	100	98	43	98-100-98	100-100-98

I. Valeurs données par BAYERMANN (1964), coprécipitation avec 100 mg de HgCl_2 et détermination par une méthode ampéromprique.

II. Nos valeurs, coprécipitation avec 10 mg de HgCl_2 , détermination du Pt par A.A sans flamme.

BAYERMANN a obtenu le même résultat pour 50 ng de Pt en présence de 10 mg Au, 1 gr Ni, et 1 gr Fe^{2+} . Nous avons seulement étudié la coprécipitation et la détermination par A.A sans flamme de 1 μg de Pt en présence de Fe^{3+} (0,2 à 1 gr) et obtenu le même résultat que celui donné dans le tableau précédent.

VI.9.1.4. COPRECIPITATION DU Pt PAR Se ET DETERMINATION PAR A.A SANS FLAMME.

On prépare une solution de Se (sous forme de H_2SeO_3) de concentration désirée en dissolvant le Se métallique dans HNO_3 , en évaporant à sec et en reprenant par HCl 3 N le résidu. De cette solution on peut précipiter le Se métallique par un certain nombre de réducteur tels que Na_2SO_3 , $SnCl_2$, acide ascorbique, KI , Zn métallique, etc. Nous avons utilisé les trois premiers réducteurs cités pour précipiter le Se d'une solution contenant 1 mg de Se au total dans des volumes de 20 à 50 ml.

Lorsqu'on utilise Na_2SO_3 ou l'acide ascorbique comme réducteur la précipitation du Se est lente, même à chaud. D'abord le Se rouge (variété allotropique monoclinique) précipite, il se transforme lentement en Se noir (variété allotropique hexagonale). Tandis que la réduction avec $SnCl_2$ donne immédiatement un précipité volumineux de Se rouge.

Procédé expérimental :

A une solution (HCl 3 N) contenant 1 μg de Pt et 1 mg de Se on ajoute goutte à goutte une solution de réducteur (1 ml de Na_2SO_3 5% ou 1 ml d'acide ascorbique 5% ou 0,1 ml de $SnCl_2$ 30%). On chauffe à ébullition et on centrifuge dans un tube après refroidissement. Le précipité est lavé 3 fois avec 5 ml de HCl 1 N afin d'éliminer les traces de réducteurs. Les traitements ultérieurs et les mesures par A.A sans flamme se font comme dans le cas du précipité de $Hg-Hg_2Cl_2$. Pratiquement tout le Se est éliminé au stade de l'évaporation à sec car on n'observe pas le dégagement de Se dans le four à graphite. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par BAYERMANN (tableau XXI).

La coprecipitation et la détermination de 1 μg Pt dans 50 ml de solution en présence d'un excès de Fe^{3+} (jusqu'à 1 gr) n'est pas gênée à condition que le Fe^{3+} soit d'abord complètement réduit avant de précipiter le Se avec un léger excès de réactif.

TABLEAU XXI

RENDEMENT DE LA COPRECIPITATION DU Pt PAR Se.

	I					II		
	<u>a</u>		<u>b</u>			<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
	50 ng	2 µg	2 mg	50 ng	2 mg	1 µg	1 µg	1 µg
Pt mis	50 ng	2 µg	2 mg	50 ng	2 mg	1 µg	1 µg	1 µg
% coprécipité	98	100	95	1	2	98	98	72
	-	-	-	-	-	100	99	71
	-	-	-	-	-	98	99	72

I. Valeurs données par BAYERMANN, coprécipitation avec 15 mg Se.

a. En milieu H_2SO_4 2 N à chaud.

b. " " HCl concentré à la température ambiante.

II. Nos valeurs, coprécipitation avec 1 mg de Se.

c. SnCl_2 comme réducteur, milieu HCl 3 N, à chaud.

d. Ac. ascorbique réducteur, même milieu que (c).

e. Na_2SO_3 comme réducteur, même milieu que (c).

VI.9.1.5. COPRECIPITATION DU Pt PAR Te ET

DETERMINATION PAR A.A SANS FLAMME.

Le procédé de coprécipitation des traces de Pt par Te métallique est identique à celui utilisé pour la coprécipitation avec le Se.

On prépare une solution de Te (sous forme de H_4TeO_4) de concentration désirée en dissolvant le Te métallique dans HNO_3 , et en reprenant avec HCl 3 N après avoir évaporé à sec la solution nitrique. Lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, une solution d'un réducteur (SnCl_2 ou acide ascorbique) le Te métallique, de couleur grise-noire précipite en collectant en même temps le Pt.

Ainsi nous avons coprécipité, à chaud, des traces de Pt (20 à 50 ng/ml) par seulement 0,5 mg de Te avec un rendement supérieur à 98 %, même en présence d'un grand excès de Fe^{3+} (jusqu'à 1 gr). Le Te est éliminé en partie au cours de l'évaporation à sec, en partie pendant la pyrolyse.

Parmi ces trois méthodes de séparation et enrichissement par coprécipitation nous avons choisi la méthode de $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ après calcination et lessivage acide (HF puis eau régale) et celle utilisant le Te après calcination et attaque HF puis eau régale ou $\text{HF} + \text{HBr} + \text{Br}_2$. Les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre VII.

VI.9.1.6. CONCLUSIONS .

A cause de l'insolubilité du Se et du Te en solution aqueuse ou en solution HCl et à cause des faibles quantités requises (≤ 1 mg) qui empêchent, sinon limitent, la coprécipitation de cations étrangers autres que les métaux nobles, les deux méthodes utilisant ces éléments sont supérieures à la coprécipitation par $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ lorsqu'il s'agit de les appliquer aux solutions de roches; en outre la solubilité de Hg_2Cl_2 n'est pas négligeable lorsqu'on travaille avec des quantités de l'ordre du mg ($S_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ à 43°C).

Finalement, pour l'application aux roches, nous avons opté pour la méthode de coprécipitation avec Te pour les raisons suivantes :

- a. Plus grande densité du précipité ($6,24 \text{ gr}/\text{cm}^3$), comparée à celle du Se ($4,79 \text{ gr}/\text{cm}^3$), qui conduit à une meilleure centrifugation.
- b. Toxicité moindre de Te comparée à celle de Se.

VI.9.1.7 LES METHODES DE COPRECIPITATION APPLIQUEES AUX ECHANTILLONS DE ROCHES.

VI.9.1.7.1. METHODES DE DECOMPOSITION DES ECHANTILLONS DE ROCHES.

Les deux méthodes de décomposition suivantes, que nous avons appliquées aux échantillons de roches, sont basées sur le fait que Pt est facilement attaqué par l'eau régale et le mélange acide bromhydrique-brome à chaud.

1. Décomposition des échantillons de roche par HF puis eau régale et coprécipitation par $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$ ou Te.

L'échantillon de roche (5 à 10 gr. pesés exactement) est mis dans une capsule en porcelaine et calciné à 900°C pendant 20 minutes. L'échantillon est ensuite introduit dans un bécher en téflon (100 ml) et on ajoute 30 ml de HF concentré + 5 ml de HNO_3 et on laisse toute la nuit sur le bain-marie. Le lendemain le résidu est repris avec 25 ml d'eau régale et chauffé à ébullition pendant 1 heure, ensuite évaporé à sec. Les vapeurs nitreuses sont chassées par HCl concentré (10 ml) en évaporant à sec; opération répétée 3 fois. Le résidu est repris par 20 ml de HCl 3 N, chauffé sur le bain-marie et centrifugé dans un tube en polyéthylène (50 ml). Le surnageant est mis dans un bécher en téflon et le résidu de centrifugation est lave et centrifugé chaque fois avec de petites portions de HCl 3 N jusqu'à ce que la dernière solution de lavage soit incolore (absence de FeCl_3). Sur les solutions de lavage et la solution mère combinées, on ajoute soit une solution de HgCl_2 (20 mg), soit de Te (1 mg) en solution et on porte à ébullition. La solution est réduite en ajoutant goutte à goutte une solution de SnCl_2 30% et en agitant en même temps jusqu'à la disparition de la couleur jaune de FeCl_3 et on ajoute un léger excès de SnCl_2 qui précipite le collecteur. On maintient encore l'ébullition encore 1 minute et ensuite on laisse refroidir. Le précipité est séparé par

centrifugation dans un tube en pyrex (15 ml) et est lavé 3 fois avec 5 ml de HCl 0,1 N.

La mise en solution et la détermination du Pt se font comme décrit précédemment (VI.9.1.3), en comparant l'absorption à celle des solutions témoins contenant 0,5; 1; 1,5; 2; 3 μg de Pt, précipitées comme ci-dessus et traitées exactement comme la solution de l'échantillon, et à celle du blanc traité de la même manière.

Remarque :

Nous effectuons 6 décompositions simultanément sur 3 échantillons de roche en double, de différentes quantités. Les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre VII.2.

II. Décomposition des échantillons de roche par HF, puis par HBr-Br₂ et coprécipitation par Te.

L'échantillon de roche (5 à 10 gr pesés exactement) sont calcinés et décomposés par le mélange HF + HNO₃ comme dans le cas précédent. Le résidu est repris avec 40 ml de HBr concentré à 1% de Br₂ et la solution chauffée à ébullition pendant 2 heures. Après refroidissement on reprend avec 10 ml de HBr 3 N et on centrifuge dans un tube en polyéthylène (50 ml) et on lave le résidu avec de petites portions de HBr 3 N jusqu'à ce que la dernière solution de lavage soit incolore (plus de FeBr₃ dans le résidu) et on combine les solutions de lavage et la solution mère dans un bécher en teflon (100 ml). Le Te (1 mg) est mis sous forme de solution, on porte à ébullition et on réduit avec SnCl₂ 30% comme dans le cas précédent. Le précipité de Te est centrifugé dans un tube de pyrex (15 ml) et est lavé 3 fois avec 5 ml de HCl 1 N. La mise en solution et la détermination du Pt se font comme dans le cas I.

Les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre VII.2.

VI.9.2. ESSAI AU FEU (FUSION PLOMBEUSE) ET COUPELLATION.

VI.9.2.1. INTRODUCTION.

Les techniques d'essai au feu ("fire assaying") et la coupellation, connues depuis très longtemps, restent, malgré la concurrence des techniques modernes, des méthodes simples et élégantes pour la séparation et l'enrichissement des métaux nobles, parmi ces derniers, Ag, Au, Rh, Pd et Pt sont récupérés quantitativement (BEAMISH-1966 et 1972), tandis que Ir, Ru, et Os ne le sont que partiellement. BAYERMANN (1964) a obtenu les résultats suivants lors de l'essai au feu et de la coupellation de quantités de Pt allant du ng au μg .

Pt mis	% Pt récupéré	
	Feldspath	Galène
300 ng	91	89
3000 ng	94	93

VI.9.2.2. TERMES ET DEFINITIONS.

Nous rappelons ici très brièvement les termes utilisés dans les techniques de l'essai au feu.

Selon BUGBEE (1940) :

- essai ("assaying") : estimation quantitative des métaux dans les minerais et dans les produits des fours.

- essai au feu ("fire assaying") : méthode d'analyse quantitative dans laquelle les métaux sont déterminés dans les minerais et produits métallurgiques au moyen de la chaleur et des réactifs secs. Actuellement cette méthode est essentiellement utilisée pour la concentration et la détermination des métaux nobles.

VI.9.2.3. THEORIE ET PRATIQUE DE L'ESSAI AU FEU ET DE LA COUPELLATION.

La méthode classique consiste en une extraction liquide-liquide, à haute T, où l'une des phases est Pb liquide, l'autre est un mélange, de silicates, borates et borosilicates des métaux de base dissous mutuellement dans des silicates et borates de Pb, appelé scorie. A cause de la complexité des systèmes " roches + fondant " (composé généralement de PbO , SiO_2 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , réducteur) la chimie de l'essai au feu est pratiquement inconnue, donc purement empirique et le procédé est basé sur :

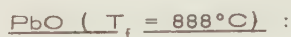
a. La grande solubilité de Au, Ag, Pt, Pd et Rh dans le Pb fondu et leur insolubilité dans des scories de composition convenable.

b. La complète séparation des deux phases à cause de leur différence de densité ($d_{Pb} = 11,4 \text{ gr/cm}^3$, d scories variable mais environ $3,8 \text{ gr/cm}^3$ pour les scories que nous avons obtenues).

c. La séparation Pb-métaux nobles est facilement effectuée par le procédé de coupellation.

Le procédé d'essai au feu avec Pb comme collecteur (fusion plombeuse) consiste, au moyen d'un fondant convenable, à faire fondre l'échantillon en produisant, simultanément, "in situ" du Pb métallique fondu qui sert à collecter les métaux nobles. Au cours de la fusion un métal selon qu'il est combiné avec l'oxygène ou qu'il est libre, entrera dans la phase silicatée ou dans la phase métallique (SHEPARD & DIETRICH - 1940), car en règle générale les oxydes des métaux solubles dans la phase silicatée et insolubles dans la phase métallique. Les métaux nobles étant facilement réductibles et donnant des oxydes instables à haute T (Au, Ag, Pt "Handbook of Chemistry and Physics - 1972-73) se trouveront au cours de la fusion sous forme métallique et entreront par conséquent dans la phase métallique formée de Pb liquide.

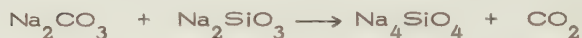
Selon BEAMISH (1966) l'action des divers composants d'un fondant peut être résumée comme suit :



PbO a deux fonctions pendant la fusion. Premièrement il agit comme fondant en formant des silicates de Pb plus fusibles que les silicates de Na. Deuxièmement en présence du réducteur, il donne du Pb métallique qui collecte les métaux nobles.



C'est le composant invariable d'un fondant. En présence de SiO₂ (quartz) il donne des silicates :



Ces silicates réagissent avec des oxydes basiques pour former des silicates complexes, libérant ainsi les métaux nobles qui sont soumis à l'action extractive du Pb liquide se formant en même temps dans le milieu.



Son action consiste à abaisser la T_f des scories et dissoudre rapidement les oxydes des métaux de base associés aux métaux nobles.



Comme le borax, il se combine avec les oxydes des métaux de base en formant des silicates et est utilisé pour les échantillons déficient en silice et pour protéger les creusets de l'action corrosive de l'excès de PbO.

Réducteurs :

Une variété de substances organiques (carbon actif, charbon de bois, farine, sucre, amidon, argol, etc.) peuvent être utilisées dans la réaction de réduction,



qui fournit le Pb métallique.

VI.9.2.3.1. COUPELLATION.

Lors de l'essai au feu classique avec Pb on ajoute aussi Ag ou Au (en poudre ou en solution) comme collecteur. Ainsi à la fin de la fusion le bouton de Pb contient Ag ou Au pour collecter les autres métaux nobles. On appelle coupellation le procédé qui consiste à obtenir la perle de Ag ou Au à partir des boutons de Pb. La coupellation se fait dans des coupelles (faites de cendre d'os, de magnésie, ciment portland et autres matériaux réfractaires) et consiste en une fusion oxydante au cours de laquelle le Pb s'oxyde rapidement en PbO qui est partiellement absorbé par la coupelle (98,5%) et partiellement volatilisé (1,5%) laissant la perle d'Au et d'Ag qui a collecté les autres métaux nobles pendant ce processus.

BUGBEE indique une perte de 1,6% lorsque la coupellation est effectuée dans des coupelles particulièrement bonnes, pour une perle d'Ag de 100 mg provenant d'un bouton de Pb de 25 gr. Pour d'autres coupelles les pertes seraient > 2%.

VI.9.3. APPAREILLAGE.

Four électrique BOREL (Peseux-Neuchâtel)

Mesure de la T (maximum 1200°C) par thermocouple Pt-Rh,

enclenchement et déclenchement automatique à la température choisie.

Creusets : silico-argileux TN fabrication DESMARQUETS SA - Sèvres.

Capacité des creusets : 10, 20 et 30 gr de roche.

Capacité du four : 13 creusets de 10 gr.

9 " de 20 gr.

7 " de 30 gr.

Scorificateur : fabrication DESMARQUETS

diamètre externe 63 mm.

" interne 55 mm.

VI.9.4. PREPARATION DES FONDANTS ET CHARGEMENT DES CREUSETS - APPLICATIONS AUX ROCHES.

Selon BEAMISH (1966) il n'y a pas de fondant de composition unique pour un échantillon donné mais de larges variations dans la composition peuvent produire des résultats comparables. Nous avons, après avoir essayé divers fondants de composition différentes, opté, pour les roches ultramafiques, pour le fondant dont la composition est la suivante:

PbO 50%, Na_2CO_3 15%, SiO_2 15%, Borax 20%

plus 2 gr de farine, par creuset, comme réducteur.

Le rapport fondant:roche est de 5:1 (poids/poids).

Pour quelques roches standard acides, pour les roches ultramafiques riche en chromite et pour les standards de composition particulière, telles que UM-1, SU-1, PTA-1, les compositions des fondants ont été calculées, en tenant compte de la composition de l'échantillon, au moyen de la méthode décrite par BEAMISH (1966) de façon à avoir une scorie de composition bisilicatée et un bouton de Pb 30 gr.

On prépare le mélange fondant + réducteur pour chaque série de fusion (comprenant un blanc et des échantillons de roches en double) en mélangeant intimement les composants, finement broyés et tamisés à <200 meshs, du fondant. L'homogénéisation se fait d'abord dans un mortier en porcelaine, ensuite dans un bocal en verre, hermétiquement fermé, en le faisant rouler sur une table, alternativement à gauche et à droite avec agitation manuelle de temps en temps.

Le fondant ainsi préparé est pesé, dans le rapport 5:1, dans le creuset et le mélange roche + fondant se fait en mélangeant de petites quantités de roche et en tournant le tout avec une baguette en verre. Lorsque le creuset est chargé (à environ $2/3$ de sa hauteur), on tasse le tout et on ajoute le collecteur Ag (10 mg) ou Au (10 mg) sous forme d'une solution de AgNO_3 ou de AuCl_3 et on laisse absorber. Ensuite, on ajoute 20 ml d'une solution de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 20% que l'on laisse absorber par le mélange; ceci afin d'assurer un contact intime entre le Pb et l'échantillon lors de la fusion. Les creusets sont mis dans l'étuve et séchés pendant 1 heure à 150°C pour évaporer l'eau et on recouvre le contenu des creusets avec 2 gr de fondant plus riche en réducteur avant de les mettre dans le four préchauffé à $700\text{--}900^\circ\text{C}$ de façon à avoir une $T = 600^\circ\text{C}$ au début de la fusion lorsque le four est chargé. On laisse 30 minutes à cette T , puis on augmente le chauffage jusqu'à 1100°C avant de verser le contenu des creusets dans des moules en acier. Après refroidissement, la scorie est cassée et on sépare les boutons de Pb qui sont ensuite coupellés.

Lorsque le bouton de Pb est trop grand ou contaminé par la scorie on le scorifie par le procédé qui consiste à couvrir de borax le bouton de Pb mis dans un scorificateur et à chauffer à 900°C en laissant la porte du four ouverte. Le borax se combine avec Pb et la scorie en formant une phase insoluble dans Pb qui migre vers les bords du récipient. Au bout de 30 minutes on verse le contenu dans une moule en acier et on récupère le bouton de Pb propre et réduit à une taille désirée (30 gr), comme précédemment.

La coupellation est faite dans le même four, seulement on met les coupelles dans un récipient en réfractaire en forme de tunnel, ouvert du côté de la porte du four, cela afin de protéger la garniture intérieure du four de l'action corrosive de PbO volatilisé. Les coupelles sont préchauffées à $1000^{\circ}C$ avant le chargement des boutons et on ferme la porte du four pendant 5 minutes après le chargement et on effectue la coupellation, en ouvrant légèrement la porte du four, selon les recommandations de BUGBEE qui consistent à contrôler la T près des coupelles. En effet, si la T est trop élevée le PbO volatilise et il est peu absorbé par la coupelle, si au contraire la T est trop basse, le PbO cristallise avant d'être absorbé par la coupelle et couvre la surface du Pb liquide en empêchant l'oxydation et par conséquent arrête la coupellation, dans ce cas on dit que le bouton est gelé. Divers auteurs conseillent d'écarter les boutons gelés; c'est ce que nous avons fait au cours de nos expériences. La bonne T de coupellation est obtenue lorsque l'on observe la formation des cristaux de PbO seulement à la périphérie des coupelles et la descente de la zone d'absorption annulaire de PbO vers le bas au fur et à mesure que l'oxydation avance.

La fin de la coupellation est indiquée par le soudain éclaircissement ("shining") de la surface de la perle, après le départ d'un mince film de PbO qui la recouvrait, par suite de l'apparition de l'Ag ou de l'Au.

VI.9.5. TRAITEMENTS DES PERLES D'ARGENT ET D'OR.

Les perles d'argent ou d'or obtenues par coupellation sont d'abord nettoyées dans l'acide acétique 6 N si cela est nécessaire.

VI.9.5.1. TRAITEMENTS DES PERLES D'ARGENT.

Les perles d'Ag sont introduites dans des tubes en pyrex (5 ml)

et dissoutes par 2 ml HNO_3 . On ajoute ensuite 1 ml d'eau régale et on chauffe jusqu'à évaporation. Le résidu est repris avec exactement 1 ou 2 ml d'un mélange de HCl 1 N et HNO_3 1 N et l'ensemble est bien agité avant de centrifuger AgCl qui précipite. Le résidu de AgCl est lavé 3 fois avec 0,3 ml de même mélange d'acide et chaque fois centrifugé. On combine les solutions de lavage et la solution mère dans un tube en polyéthylène (3 ml) étalonné et on complète le volume à 2 ml. Le Pt est déterminé par A.A sans flamme en prélevant 5 à 100 μl de cette solution, selon la quantité de Pt présent, dans les conditions de mesure décrites dans le chapitre VI.4. La perle d'Ag provenant du blanc est traitée de la même manière et son absorption est déduite de celle de l'échantillon (en réalité nous avons rarement observé d'absorption provenant du blanc).

Remarque :

La détermination du Pt se fait par la méthode de standards par encadrement en utilisant des quantités de Pt dont l'absorption (hauteur du pic) est voisine de celle de l'échantillon.

VI.9.5.1.1. ETUDE DE LA COPRECIPITATION DE Pt PAR AgCl .

Lorsqu'on ajoute une solution de AgNO_3 à une solution de H_2PtCl_6 (en solution HCl), on observe la précipitation du AgCl qui entraîne le Pt par coprécipitation. BAYERMANN (1964) a observé, en milieu HCl 1 N et HNO_3 1 N, que la quantité de Pt précipité est de 3% pour les systèmes Ag 5 mg + Pt 2 μg , Ag 10 mg + Pt 2 μg et de 0,2% pour le système Ag 5 mg + Pt 2 mg.

L'étude suivante intéressant la coprécipitation de Pt par AgCl en milieu faiblement acide (HCl 0,001 N) montre que celle-ci peut devenir très importante pour des quantités de Pt de l'ordre du μg .

Dans 5 ml d'une solution de Pt (2000 ng/ml), on ajoute 5 ml d'une solution d'Ag (400 $\mu\text{g/ml}$ à 800 mg/ml). Le précipité de AgCl

est centrifugé et on mesure, en prélevant 20 μ l de solution, la quantité de Pt se trouvant dans le surnageant par A.A sans flamme. Le tableau suivant nous montre la quantité de Pt trouvée dans le surnageant.

Pt mis 20 ng dans 20 μ l 1 μ g/ml

Coprécipitation du Pt par AgCl et sa libération par thiourée.

<u>Ag (ng)</u>	<u>Ag/Pt (ng/ng)</u>	<u>Pt copr.(ng)</u>	<u>Pt libéré (ng)</u>
2.10 ³	10 ²	5,5	16,5
4. "	2. "	15,1	16,7
10. "	5. "	15,9	15,5
20. "	10 ³	14,0	16,8
40. "	2. "	17,5	14,1
80. "	4. "	19,5	15,2
120. "	6. "	19,3	14,4
160. "	8. "	19,5	14,7

La remise en solution du précipité AgCl par divers moyens (avec NH₄OH en milieu alcalin, et avec la thiourée en milieu acide ou alcalin) libère le Pt coprécipité. Nous avons choisi la dissolution de AgCl par la thiourée qui forme un complexe plus fort avec Ag que le complexe ammoniacal, Ag(NH₃)₂⁺ bien connu, comme on peut le voir d'après les constantes de stabilités, tirées de RINGBOM (1967), de ces complexes.

AgR₃⁺ : log β_3 = 13,1 R = thiourée.
log α = 10,1 à tous les pH.

Ag(NH₃)₂⁺ : log β_1 = 3,4 log β_2 = 7,4

pH : 5 6 7 8 9 10 11 12
log α : 0,1 0,8 2,6 4,6 6,4 7,2 7,4 7,4

VI.9.5.2. TRAITEMENTS DES PERLES D'OR.

Les perles d'or sont introduites dans des tubes en pyrex (5 ml) et dissoutes avec 2 ml d'eau régale. Les vapeurs nitreuses sont chassés en évaporant à sec. Le résidu est repris avec 1 ml de HCl 3 N et l'or est extrait avec 1 ml d'éther isopropylique (EIP) équilibré auparavant avec HCl 3 N. La phase organique est transférée dans un autre tube et lavée avec, exactement, 1 ml de HCl 3 N et on combine les deux phases aqueuses avant de déterminer le Pt par A.A sans flamme, comme dans le cas des perles d'argent. La perle obtenue du blanc est traité d'une manière identique.

Lors de l'extraction de l'or par les solvant oxygénés une petite quantité de Pt peut être extraite. C'est ce que nous avons cherché à savoir au moyen de l'expérience suivant.

VI.9.5.2.1. EXTRACTION DE PtCl_6^{2-} .

Nous avons étudié l'extraction de ce complexe, formé lors des traitements des perles d'or, en fonction de la concentration de HCl du milieu, en utilisant EE et MIBC comme solvant.

Mode opératoire :

On place dans un tube 5 ml d'une solution de H_2PtCl_6 (1 $\mu\text{g/ml}$) dans HCl de normalité désirée et on extrait en agitant avec 5 ml de solvant préalablement équilibré avec HCl de même concentration. La phase organique est écartée. On détermine le Pt restant dans la phase aqueuse en prélevant des aliquots de 50 μl de solution et en mesurant l'absorption par A.A sans flamme, dans les conditions optimales (VI.4.). Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

% de Pt extrait dans EE et MIBC en fonction de HCl ($V_{\text{aq}} = V_{\text{or}}$)

HCl (N) :	1	2	3	4	6
EE :	0,5	4,7	5,0	5,0	7,5
MIBC :	3,5	3,0	4,5	4,2	5,0

Ces résultats nous montrent la nécessité d'un lavage de la phase organique afin de récupérer une partie de Pt qui est extraite. C'est ce que nous avons fait lors des traitements des perles d'or.

VI.10. CONCLUSIONS.

A.A sans flamme convient très bien à la détermination des traces de Pt dans des solutions diluées. Les méthodes de préconcentrations utilisées - coprécipitation et coupellation - permettent d'obtenir un milieu chimique dont le composant majeur (agent coprécipitant ou agent collecteur dans la coupellation) peut être séparé très facilement du Pt, laissant ainsi dans la solution Pt et quelques traces d'impuretés qui ne sont pas gênants lors des mesures puisqu'il n'y a pas d'interférence inter-élément.

Les méthodes de coprécipitation pourraient être utilisées, en combinaison avec A.A sans flamme, pour la préconcentration et détermination des traces de Pt, Au, Pd, et Ag dans de grands volumes de solutions (eau de mer par exemple) de l'ordre de plusieurs litres et permettraient d'estimer l'abondance de ces éléments dans l'hydrosphère.

La rapidité, la précision et la grande sensibilité de l'absorption atomique sans flamme et ses possibilités de séparation par distillation fractionnée des éléments volatils sont ses principaux avantages par rapport aux autres techniques utilisées dans le dosage des traces de Pt.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE VII

CONTRIBUTION A LA GEOCHIMIE DU PLATINE DANS LES ROCHES ULTRAMAFIQUES.

VII.1. INTRODUCTION.

La géochimie du Pt et des autres métaux du groupe du Pt est peu connue. Quoique les météorites, spécialement les sidérites et les chondrites, les massifs ultramafiques auxquels sont associés des gisements de Pt (Oural, Inaglinsk, etc.) et les minerais sulfurés platini-fères des massifs différenciés (Bushveld, Sudbury, Kola) aient été étudiés plus en détail, il y a très peu d'analyses de Pt dans les roches ultramafiques alpines et les autres types de roches (acides, intermédiaires, volcaniques, sédimentaires, etc.). Selon YUSKHO-ZAKHAROVA et coll. (1967) le nombre d'analyse de Pt dans les roches publié à cette date est inférieur à 100. Quant à sa géochimie dans les eaux (rivières, lacs, océans) elle est pratiquement inconnue.

Avec les méthodes analytiques modernes, on ne peut doser directement le Pt dans les roches communes, sans faire de préconcentration. Le tableau suivant tiré de CROCKET (1969), modifié et élargi, permet de comparer les sensibilités des méthodes les plus utilisées pour le dosage du Pt dans les roches.

Les limites de sensibilités des différentes techniques utilisées dans le dosage du platine.

Méthode

Limite de sensibilité

Spectrographie à arc (a)

10 ng quantité absolue

Activation neutronique (b)	15 ng/gr de roche
Colorimétrie (c)	300 ng/gr de roche
Absorption atomique avec flamme (d)	
a. En solution aqueuse	1200 ng/ml de solution
b. En " organique	400 ng/ml de solution
Absorption atomique sans flamme (e)	
a. Avec gaz	7 ng/gr de roche
b. Sans gaz	4 ng/gr de roche

(a) Valeur donnée par HAFTY et RILEY (cités par FLANAGAN-1969).

(b) Valeur donnée par CROCKET (1969), pour un flux neutronique de 10^{13} neutrons/cm².sec., temps d'irradiation 150 heures et un échantillon de 100 mg, et activité minimum détectable 10 désintégrations/sec.

(c) Valeur donnée par SANDELL (1959), pour une solution de 10 ml et 1 gr d'échantillon, quantité d'élément en ng donnant une extinction de 0,01 pour une épaisseur optique de 1 cm.

(d) Nos valeurs.

(e) Nos valeurs, pour une prise de 100 µl dans un volume total de 1 ml, obtenu à partir d'un gramme d'échantillon.

Ce tableau montre que l'absorption atomique sans flamme est une des techniques les plus sensibles pour doser le Pt dans les roches. A cela s'ajoute la sélectivité et la rapidité des mesures.

VII.2. COMPARAISON DES METHODES DE DECOMPOSITION D'ENRECHISSEMENT UTILISEES EN A.A SANS FLAMME.

Nous avons appliqué les méthodes de décomposition, par voie humide et sèche, décrite dans le chapitre VI.9.1.7.1 et VI.9.4 suivies de coprécipitation et de coupellation à des roches standard afin

de comparer l'efficacité de ces différentes méthodes dans la mise en solution et la concentration du Pt. Le tableau suivant (XXII) montre les valeurs obtenues.

TABLEAU XXII

TENEURS EN Pt (ppb) DE SU-1 ET UM-1 OBTENUES
PAR DIFFERENTES METHODES D'ENRICHISSEMENT.

Echantillon	Pt (ppb)				
	I	II	III	IV	V
<u>SU-1</u>	≈ 300	290	120,4	161,3	225
		273	146	158,2	210
		277	190,5	133	
		285			
		292			
		288			
$\bar{X}$		284	152,2	150,7	217,5
s		+7,6			
$\bar{X}$ (pour P = 95%)		284 ± 8,7			
<u>UM-1</u>	< 100	71,1	42	-	47,6
		70,7	56,2	-	49,5
		66,4	48,2	-	52,4
		65,2	54,5	-	52,3
		65,6	49,5	-	54,5
		79,7	53,8	-	60,4
$\bar{X}$		69,8	51,0	-	52,8
s		+5,4	+5,2	-	+4,4
$\bar{X}$ (pour P=95%)		69,8 ± 6,2			

Légende du tableau XXII.

I. Valeurs données par le département de l'énergie , mines et ressources de Canada.

II. Nos résultats, obtenus par essai au feu et coupellation.

III. " " , " " décomposition avec $\text{HBr}-\text{Br}_2$ et coprécipitation par Te.

IV. Nos résultats, obtenus par décomposition avec l'eau régale et coprécipitation par $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2$.

V. Nos résultats, obtenus par décomposition avec l'eau régale et coprécipitation par Te.

L'observation du tableau XXII montre que pour ces deux roches étalons les méthodes de décompositions par voie humide utilisées donnent des résultats inférieurs par rapport à ceux obtenus avec la méthode classique de fusion suivie de coupellation.

Ayant montré dans le chapitre VI (tableau XXI) que les méthodes de coprécipitations sont quantitatives, les valeurs trop faibles que nous avons déterminées peuvent provenir des deux causes suivantes :

1. Certains minéraux susceptibles de contenir des traces de Pt (chromite) ne sont pas décomposés lors des attaques $\text{HBr}-\text{Br}_2$ ou eau régale. Ceci conduit à des résultats faibles si le Pt est camouflé ou capturé dans ces minéraux.

2. Des pertes par adsorption due au gel de SiO_2 formé lors de la décomposition acide.

La seconde cause peut être évitée mais la première ne peut l'être, étant inhérente à l'attaque elle-même.

Ces diverses techniques appliquées à quelques roches ultramafiques du type alpin ont toutes donné des résultats comparables à ceux obtenus par fusion et coupellation, montrant par là que dans ces roches le Pt se trouve sous une forme facilement attaquable par voie humide.

Il est en général impossible de prévoir si le lessivage acide suffira ou non à la mise en solution quantitative du Pt. En conséquence, les résultats d'analyses de Pt après lessivage acide ne représentent que la partie solubilisable de la quantité total de Pt dans l'échantillon. Il peut cependant arriver que tout le Pt se trouve sous une forme libre ou combiné et puisse tout de même être mis en solution par cette voie.

En se basant sur ces observations, nous avons choisi la fusion plombreuse et la coupellation comme méthode de préconcentration du Pt.

VII.3. EVALUATION DE L'EXACTITUDE ET LA PRECISION DE LA METHODE ANALYTIQUE UTILISEE.

Pour évaluer l'exactitude de la méthode, nous nous sommes basés sur 8 analyses du standard PTA-1 : l'un des rares standards avec PTM-1 et PTC-1 pour lesquels une valeur certifiée de teneur en Pt est donnée. Les résultats donnés ci-après ont été obtenus à partir des prises de 5 à 10 gr, traitées selon le procédé décrit au chapitre VI.9.4. Les dilutions et les prises sont faites de façon à avoir une quantité de Pt d'environ 30 à 40 ng dans le four à graphite.

Teneurs en Pt (ppb) obtenues dans PTA-1 - valeurs et paramètres statistiques.

Pt mesuré	3050, 3110, 3139, 2976, 3047, 3127, 2980, 2860
$\bar{X}$	3036,2
$\bar{X}$ litt.	3050
s	+93,8
s_m	+35,4
$\bar{X}$ (P = 95%)	3036,2 $\pm$ 83,7
$s\%$	3,09

Nous avons évalué l'exactitude de la méthode selon les équations données par LACROIX (1962). Voici les résultats obtenus.

Si $t_{exp} < t_{théorique}$, la méthode est considérée comme correcte.

$t_{exp} = 0,42$ $t_{théorique} = 2,365$

Donc la méthode peut être considérée comme correcte.

VII.4. RESULTATS DES ANALYSES DE QUELQUES ROCHES STANDARD.

a. Standards du U.S.G.S. Pt (ppb).

Roche	I		Moyenne	a	b	c
G - 1	-	-	-	-	19	8,2
G - 2	6,5	5,3	5,9	<10	<0,5	-
GSP-1	2,8	<1	<1,9	<10	<0,5	-
AGV-1	13,2	8,1	11,7	<10	1	-
W - 1	<4	<4	<4	-	12	9,2
BCR-1	2,4	1	1,7	<10	2	-
PCC-1	17,1	18,1	17,6	15	8	-
DTS-1	4,9	6,7	5,8	11	3	-

I. Nos valeurs.

a. Valeurs données par HAFTY et RILEY (cités par FLANAGAN - 1969), Méthode : coupellation-spectrographie optique.

b. Valeurs données par FLANAGAN - 1973.

c. " " " DAS SARMA et coll. (cités par CROCKET-1969), Méthode : coupellation-spectrographie optique.

b. Standards NIM (National Institute for Metallurgy - South Afr.)

Roche	Pt (ppb)							Litt.
	Nos valeurs				Moyenne			
NIM-D	34,6		29,8				33,2	-
NIM-P	6,4	7,9	6,0	7,0			$6,8 \pm 0,9^{(a)}$	-
NIM-N	8,5	6,4	7,1	6,4	4	3,6	$6,0 \pm 2,2^{(a)}$	-
NIM-G	<1	<1					<1	-
NIM-S	<1	<1					<1	-

(a) Déviation standard.

VII.5. DISTRIBUTION DU Pt DANS LES ROCHES ULTRAMAFIQUES ALPINOTYPES.

Nous avons analysé le Pt dans les roches ultramafiques provenant de 4 massifs de Turquie.

VII.5.1. RESULTATS ANALYTIQUES SUR LES ROCHES ULTRAMAFIQUES DE TURQUIE.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

RESULTATS ANALYTIQUES

ECHANTILLON	DESCRIPTION				Pt (ppb)		Moyenne
M-1 Pyroxénite	px.	80%;	d.s	nul	4,3	6,5	5,8
M-3 "	px.	80%;	d.s	10%	7,5	8,5	8,0

Suite TABLEAU XXIII :

					Pt (ppb)		Moyenne
					-----		-----
M-5	Pyroxénite	px.	75%;	d.s 25%	24,2	21,0	22,6
M-6	"	px.	70%;	d.s 15%	45,0	38,8	41,9
M-14	"	px.	75%;	d.s 5%	9,4	7,4	8,4
M-16	"	px.	80%;	d.s 2%	12,6	6,6	9,6
M-7 Serpentinite					d.s 100%	9,8 11,4	10,6
M-2	Péridotite	px.	30%;	d.s 90%	8,5	5,7	7,1
M-8	"	px.	10%;	d.s 90%	17,7	11,4	10,6
M-9	"	px.	20%;	d.s 60%	7,0	9,8	8,4
M-11	"	px.	15%;	d.s 20%	5,8	4,2	5,0
M-15	"	px.	45%;	d.s 30%	17,1	15,3	16,2
M-22	"	px.	20%;	d.s 90%	20,9	14,7	17,6
M-22	"	px.	" ;	d.s 90%	16,4	12,2	14,3
M-25	"	px.	40%;	d.s 90%	4,2	6,8	5,5
M-29	"	px.	40%;	d.s 20%	2,0	1,4	1,7
M-13 Dunite					pas de px.	d.s 70%	29,9 1,1 15,5
M-18	"	"	"	d.s 95%	18,8	1,2	10,0
M-19	"	"	"	d.s "	0,6	3,0	1,8
M-20	"	"	"	d.s "	9,8	7,4	8,6
M-26	"	"	"	d.s 90%	8,2	4,3	6,3
M-31	"	px.	5%;	d.s 20%	15,2	14,4	14,8
M-33	"	px.	5%;	d.s 40%	21,8	12,6	17,2
F-64 Pyroxénite					px. 100%;	- -	17,3 28,8 (a)
						8,5 12,4	16,8 _{+8,8}
F-52 Péridotite					px. 50%;	d.s nul	1,2 2,2 1,7
F-55	"	-	- ;	- -	3,0	3,8	3,4
F-59	"	px.	15%;	d.s 5%	3,7	4,5	(a)
					1,8	2,3	3,1 _{+1,3}

Suite TABLEAU XXIII :

				Pt (ppb)		Moyenne
F-61	Péridotite	px.	40%; d.s 5%	4,4	2,8	3,5
F-79	"	px.	30%; d.s 40%	19,0	10,5	(a)
				6,8	5,7	10,5 ₊₆
F-80	"	px.	30%; d.s 5%	5,1	7,9	(a)
				32,5	21,8	16,8 _{+12,7}
F-82	"	px.	50%; d.s 90%	5,4	6,8	5,4
F-87	"	px.	15%; d.s 70%	38,2	24	31,1
F-89	"	px.	30%; d.s 60%	11,9	8,8	11,9
F-54	Dunite	px.	10%; d.s 10%	1,2	12,8	(a)
				25,7	14,1	13,5 ₊₁₀
F-57	"	px.	5%; d.s 5%	7,0	9,4	8,2
F-71	"	px.	10%; d.s 10%	6,8	2,4	(a)
				4,7	3,7	4,4 _{+1,9}
F-73	"	px.	- d.s -	10	14,7	12,4
F-75	"	px.	5%; d.s 10%	2	3,1	(a)
				1,7	4,4	2,8 _{+1,2}
F-77	"	px.	10%; d.s nul	16	16	16
F-78	"	px.	5%; d.s 5%	22,4	16,8	19,6
F-90	"	px.	10%; d.s 90%	1	0,8	0,9
D-41	Pyroxénite	px.	80%; d.s 5%	44,5	58,2	51,4
D-46	"	px.	90%; d.s 5%	34,4	23,0	28,7
D-56	"	px.	90%; d.s 5%	42,8	40,6	41,7
D-43	Serpentinite	px.	0%; d.s 100%	3,5	2,9	3,2
D-37	Péridotite	px.	10%; d.s 15%	32,0	9,6	20,8
D-38	"	px.	10%; d.s 10%	12,4	11,4	11,9
D-42	"	px.	40%; d.s 10%	17,5	18,5	18,0
D-50	"	px.	30%; d.s 10%	14,3	5,5	9,9
D-45	Dunite	pas de px.		31,1	4,7	17,9
D-43	Serpentinite		d.s 100%	3,5	2,9	3,2

Suite TABLEAU XXIII :

		<u>Pt (ppb)</u>		<u>Moyenne</u>
K-239	Serpentinite	2,2	6,4	4,3
K-426	"	25,0	1,6	13,3
K-204	Lherzollite	12,1	9,7	10,9
K-35	"	13,3	5,7	9,5
K-38	Dunite	14,9	11,1	13,0
K-483	Diabase	11,5	0,7	6,1
K-494	"	20,1	5,9	13,0
K-324	Chromite	11,8	10,8	11,3
K-215	Rodingite	0,4	0,4	0,4
C.B	Serpentinite	2,2	6,4	4,3

Légende du tableau XXIII.

- % px. (pyroxène) : détermination approximative au microscope, $\pm 10\%$. Les valeurs données pour les roches serpentinisées sont obtenues par extrapolation à la composition minéralogique primaire de la roche.

- d,s (degré de serpentinisation), exprimé en % des minéraux de serpentine.

PROVENANCE DES ROCHES :

Série M : Massif ultramafique de Mihaliccik (dans la partie S de la feuille SIVRIHISAR 56-2 de la carte topographique au 1/100.000^e de la Turquie).

Série D : Massif ultramafique de Dagkuplu (dans la partie E de la feuille ESKISEHIR 55-2 de la carte topographique au 1/100.000^e de la Turquie).

Série F : Grand massif ultramafique de Fethiye - SW de l'Anatolie (les échantillons proviennent de l'E de Marmaris dans la partie centrale de la feuille MARMARIS 121-4 de la carte topographique au 1/100.000^e de la Turquie).

Série K : Grand massif ultramafique de Kizildag dans le département d'Antakya, de la région de Belen. Echantillons fournis par Dr. Aslaner sous forme déjà broyée.

S.B : Massif ultramafique de Lizard, Countybridge, Cornouailles/GB.

OURAL : Collection roches platinifères de l'Oural du Prof. DUPARC (1920), Institut de Minéralogie/Genève.

VII.5.2. DISCUSSION DES RESULTATS ANALYTIQUES.

Les résultats d'analyses de Pt dans les roches sont entachés d'incertitude pour les deux raisons principales suivantes :

a) Le Pt n'est pas uniformément distribué dans la masse de la roche car il a tendance à cristalliser sous forme libre et à former des alliages plutôt que de substituer des éléments dans le réseau des minéraux. Il est donc difficile d'obtenir un échantillon représentatif d'une masse de roche. De même, des prises de poudre homogénéisée pour l'analyse chimique ne se montrent pas toujours homogènes du point de vue de la distribution du Pt.

Les exemples illustrant le piégeage du Pt dans la roche sont très nombreux. Ainsi LUNDE et JOHNSON (cités par WRIGHT et FLEISCHER - 1965) ont fait 7 analyses d'une même masse de péridotite avec des résultats allant de 75 ppb à 740 ppb de Pt. HAHN-WEINHEIMER et ROST (1961), HAGEN (1954) (auteurs cités par WRIGHT et FLEISCHER - 1965) ont observé des dispersions allant de 2 à 10 fois. Les résultats de CROCKET et CHYI (1972) sur Pd, Os, Ir, et Au dans un pluton ultramafique du type alpin montrent également une dispersion importante pour ces métaux nobles.

DUPARC (1920) parle, à propos des roches platinifères de l'Oural, de l'impossibilité de doser le Pt dans ces roches à cause du piégeage de cet élément. D'autres exemples sont donnés par WRIGHT et FLEISCHER (1965) et par CROCKET (1969) sur la distribution inhomogène du Pt dans les roches.

b) Les étapes analytiques de préconcentration peuvent introduire des erreurs dans les résultats. L'évaluation de cette erreur est rendue difficile par manque de standards convenables. Les résultats sur les standards de U.S.G.S, les plus fréquemment analysés pour le Pt, présentent des variations importantes d'un auteur à l'autre.

Quoique l'exactitude et la précision obtenus sur le standard PTA-1 soient bonnes, celui-ci est très riche comparé aux roches ultramafiques communes et ne peut ainsi pas servir dans l'évaluation des erreurs dans les étapes de préconcentration.

A cause de cette distribution très inhomogène il est important d'analyser au moins deux fois chaque échantillon, d'abord pour obtenir une valeur moyenne et ensuite pour estimer la dispersion dans l'échantillon.

Pour des raisons citées précédemment la prudence s'impose lorsqu'il s'agit de considérer le résultat d'une seule analyse sur une roche.

VII.5.3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous avons représenté nos résultats sous forme de diagrammes :

- a. Histogrammes de fréquence,
- b. Diagramme pour tester la probabilité de distribution lognormale.

Ces deux sortes de diagrammes ont été établis pour un type de roche (pyroxénite, péridotite, dunite) et pour un type de massif donné (alpino-type, complexe zoné du type Oural).

VII.5.3.1. DISTRIBUTION DU Pt DANS LES ROCHES ULTRAMAFIQUES DE TURQUIE.

Le tableau suivant montre les teneurs moyennes dans différents types de roches et de massifs. Les variations standards expriment la dispersion du Pt dans ces roches pour le massif donné (tableau XXIV).

TABLEAU XXIV

Distribution du Pt dans les divers types de roches des massifs étudiés.

Massif	Roche	I	II	Pt (ppb)		
				$\bar{X} \pm s$	Min	Max.
M	Pyroxénite	5	10	$10,8 \pm 6,8$	4,3	24,2
M	Péridotite	10	20	$12,2 \pm 5,6$	1,4	20,9
M	Dunite	7	14	$10,6 \pm 5,5$	0,5	29,1
F	Pyroxénite	1	4	$16,8 \pm 8,8$	8,5	28,8
F	Péridotite	10	24	$9,7 \pm 9,5$	1,1	32,5
F	Dunite	8	22	$9,7 \pm 6,7$	0,7	25,7
D	Pyroxénite	3	6	$40,6 \pm 11,4$	23,0	58,2
D	Péridotite	4	8	$15,1 \pm 5,1$	5,4	32,0
D	Dunite	1	2	17,9	4,7	31,1
D	Serpentinite	1	2	3,2	2,9	3,5
K	Pyroxénite	2	4	$10,2 \pm 3,1$	5,7	13,3
K	Dunite	1	2	13	11,1	14,9
K	Serpentinite	2	4	$7,6 \pm 4,3$	1,6	11,4

M : massif de Mihalıccık

D : " " Dagkulu

I : nombre d'échantillon

F : massif de Fethiye

K : " " Kizıldag

II : nombre d'analyses

Les histogrammes de fréquences et les diagrammes pour le test de probabilité de distribution lognormale ont été calculés à partir des valeurs individuelles des analyses pour chaque type de roche et pour l'ensemble des roches des 4 massifs étudiés (fig.55 a, b, c, d et fig.56 a, b).

L'examen des diagrammes 55a à 55d montre que :

a. Dans les pyroxénites

50% des résultats sont < 15 ppb.

5% " " " > 50 ppb.

b. Dans les péridotites

50% des résultats sont < 7 ppb.

5% " " " > 25 ppb.

c. Dans les dunites

50% des résultats sont < 7 ppb.

5% " " " > 25 ppb.

Si on considère l'ensemble des roches ultramafiques analysées, on s'aperçoit que :

d. 50% des résultats sont < 7 ppb.

5% " " " > 32 ppb.

D'autre part les diagrammes 56 a à 56 d pour lesquels l'axe des ordonnées est logarithmique (Pt en ppb) et l'axe des abscisses linéaire (en % de fréquence cumulée) nous montrent une distribution presque lognormale du Pt dans les divers types de roches étudiées provenant de différents massifs. En considérant l'ensemble des roches ultramafiques étudiées, provenant de Turquie, on constate que environ 70% des résultats (ceux compris entre 4 et 25 ppb de Pt) s'alignent sur une droite dans le diagramme de test de probabilité de distribution lognormale (fig.56b). Les teneurs moyennes et les paramètres statistiques pour différents types de roches, dans l'ensemble des massifs étudiés, se présentent comme suit (tableau XXV) :

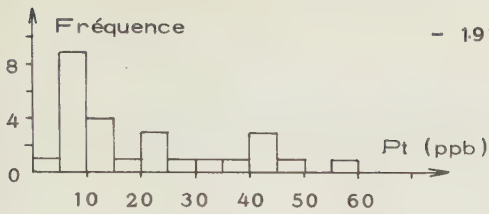


Fig. 55a. Histogramme de distribution du Pt dans les pyroxénites de Turquie.

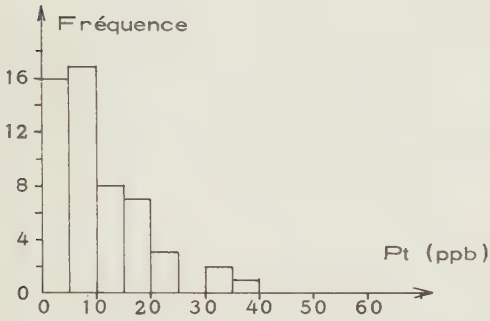


Fig. 55b. Histogrammes de distribution du Pt dans les péridotites de Turquie.

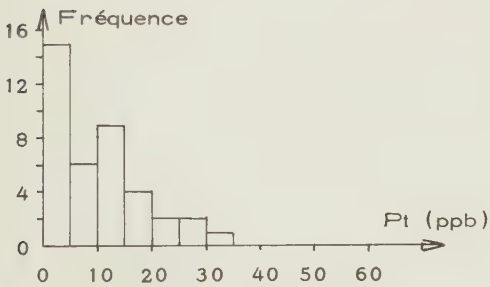


Fig. 55c. Histogramme de distribution du Pt dans les dunites de Turquie.

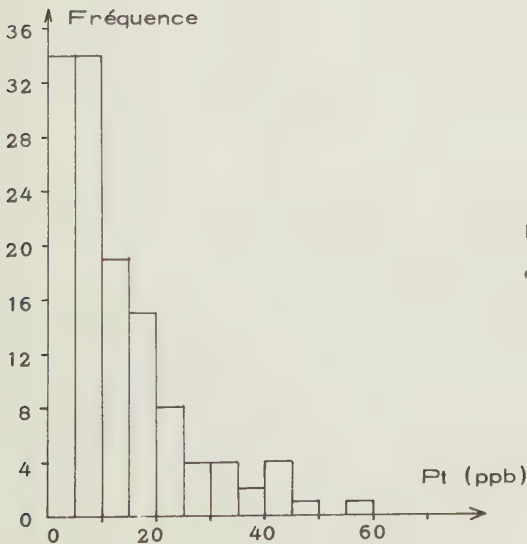


Fig. 55d. Histogramme de distribution du Pt dans les ultramafites de Turquie.

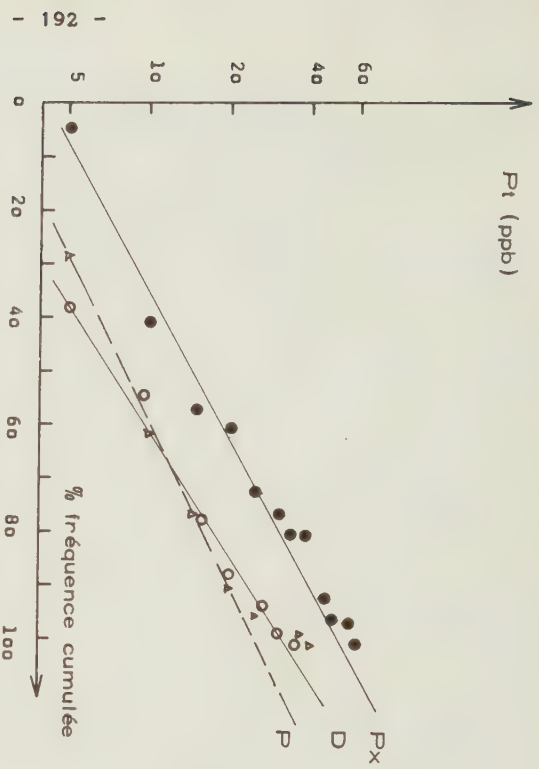


Fig. 56a. Distribution du Pt dans les ultramafites de Turquie. Diagramme de test de lognormalité.

Px : pyroxénite
P : péridotite
D : dunite

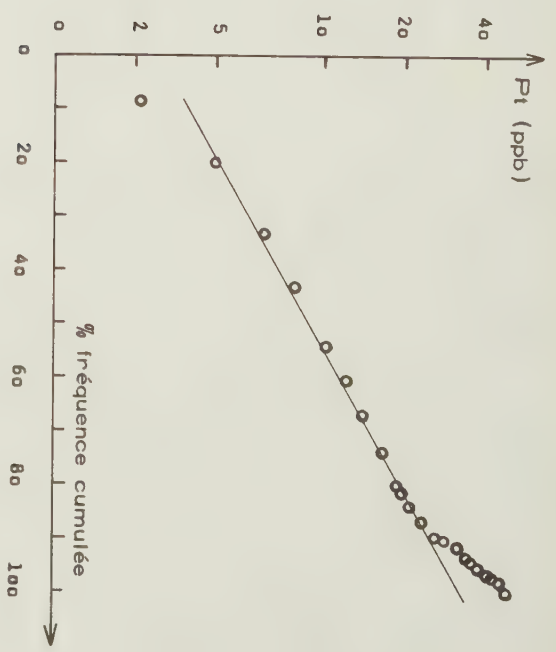


Fig. 56b. Distribution du Pt dans les ultramafites de Turquie. Diagramme de test de lognormalité.

TABLEAU XXV

Teneurs moyennes de Pt (ppb) dans les roches ultramafiques
de Turquie et paramètres statistiques.

<u>Roche</u>	<u>Nombre</u> <u>d'analyses</u>	<u>Etendue</u>	<u>$\bar{X}$</u>	<u>$\pm s$</u>	<u>$\pm s^*$</u>
Dunites	40	0,5 - 31,1	10,2	8,3	2,7
Péridotites	52	1,1 - 32	10,7	8,3	2,3
Pyroxénites	26	4,3 - 58,2	20,9	15,1	6,1
Serpentinites	8	1,6 - 11,4	5,6	3,7	2,9
Roches UM tot.	126	0,5 - 58,2	12,8	10,9	1,9

$s^* = s.t.n^{-1/2}$ déviation maximum possible de la moyenne au
niveau de $P = 95\%$.

t = facteur de Fischer, n = nombre d'analyse.

De ces 4 massifs étudiés les roches du massif de Dagkoplü montrent les teneurs les plus élevées, surtout les pyroxénites de ce massif. Dans l'ensemble les péridotites et les dunites ont des teneurs de Pt sensiblement égales, donc pas de différenciation du point de vue de leur teneur en cet élément.

VII.6. DISTRIBUTION DU Pt DANS LES COMPLEXES ULTRAMAFIQUES ZONES (association gabbro-péridotite-dunite).

VII.6.1. RESULTATS ANALYTIQUES SUR LES ROCHES DE L'OURAL

Dans le monde, beaucoup de gisement de Pt sont associés à des complexes ultramafiques zonés dont le coeur est formé de dunites et les zones extérieures de Pyroxénites.

Ils sont en relation avec des zones orogéniques et sont habituellement associés à des gabbros. Plusieurs massifs ultramafiques de l'Oural et de l'Alaska appartiennent à ce type de complexe et ont été étudiés en détail en raison de l'importance économique du Pt. On peut remarquer que les massifs ultramafiques alpinotypes sont en général moins bien connus. Les résultats des analyses sur quelques roches ultramafiques de l'Oural sont donnés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Les teneurs en Pt (ppb) de quelques roches ultramafiques
de l'Oural.

<u>Massif</u>	<u>Echantillon</u>	<u>Pt (ppb)</u>		<u>Moyenne</u>
Omuntnaia	Pyroxénite	8,0	18,4	13,2
"	"	0,6	1,8	1,2
"	Dunite	108	120	130
"	"	67,8	80	73,9
Taguil	Dunite	32,6	37	34,8
"	"	63	72	67,5
"	Serpentinite	5,6	12,4	9,0
Koswinsky	Dunite	40,3	31,1	35,7
"	"	21,4	30	25,7
"	"	25	75	50
"	Dunite (a)	25,8	45	35,4
"	"	15	16,6	15,8
"	"	3	10	6,5
"	Issite	5,6	10	7,8
"	"	12	14,8	13,4

Suite TABLEAU XXVI :

<u>Massif</u>	<u>Echantillon</u>	<u>Pt (ppb)</u>		<u>Moyenne</u>
Koswinsky	Pyroxénite	8,9	9,1	9,0
"	"	37	42	39,5
Sosnowsky-Ouwal	Dunite	150	163	156,5
Goussewa	Pyroxénite	62	68,2	65,1
"	"	15,5	26,1	20,8

(a) Dunite sidéronitique

A partir de ces valeurs (tableau XXVI) nous avons calculé les teneurs moyennes et les paramètres statistiques pour les dunites et pour les pyroxénites. En outre sur le même tableau (XXVII), nous donnons d'autres données, tirées de la littérature, concernant le Pt dans l'Oural.

TABLEAU XXVII

Teneur en Pt (ppb) des dunites et pyroxénites de l'Oural.

<u>Echantillon</u>	<u>No. analyse</u>	<u>$\bar{X}$</u>	<u>$\pm s$</u>	<u>$\pm s^*$</u>	<u>Min.</u>	<u>Max.</u>	<u>Réf.</u>
Dunite	25	65,4	48,4	20	10	163	I
" (a)	estimation	51	-	-	-	-	II
" (b)	"	3,5	-	-	-	-	II
"	10	76,2	25,3	19,1	54	98	III
"	5	52	34,2	33	20	110	IV

Suite TABLEAU XXVII :

Echantillon	No. analyse	$\bar{X}$	$\pm s$	$\pm s^*$	Min.	Max.	Réf.
Pyroxénite	10	16,7	14,6	10,5	0,5	42	I
"	7	38	26,5	26	trace	84	IV
Dunites total	40	66,4	40,8	13	10	163	
Péridotites							
+ tot.	15	35,9	27,5	15,3	0,5	93	I, III, IV
Serpentinites							
Pyroxénite total	17	25,5	22,3	11,8	0,5	84	

(a) Dunite de Taguil.

(b) Dunite de Sosnowsky-Ouwal.

Référence :

I. Nos résultats.

II. Résultats de DUPARC (1920).

III. Résultats de FOMIN et coll. (1970).

IV. YASUKHO-ZAKHAROVA et coll. (1967).

Les estimations de DUPARC sont basées sur la production et les réserves de Pt des placers associés à ces massifs et sur le calcul du volume de la dunite érodée qui a fournit le Pt.

VII.6.2. INTERPRETATION DES RESULTATS.

A partir de nos résultats et de ceux donnés dans la littérature, nous avons établi des histogrammes de fréquence et des diagrammes de distribution pour chaque type de roche (fig.56c et 56d, 57a,b,c et d).

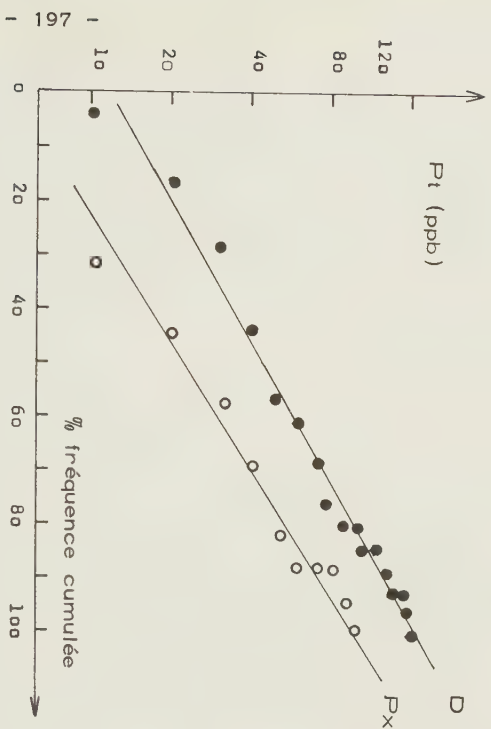


Fig. 56c. Distribution du Pt dans les roches ultramafiques de l'Oural (nos résultats). Test de lognormalité.

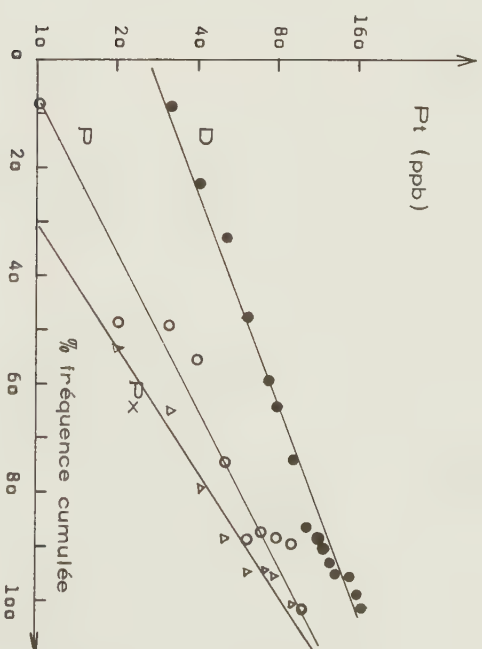


Fig. 56d. Distribution du Pt dans les roches ultramafiques de l'Oural (nos résultats + ceux de FOMIN et coll. + ceux de YASUKHO-ZAKHAROVA et coll.). Test de lognormalité.

Fig.57a. Histogramme de distribution du Pt dans les pyroxénites de l'Oural.

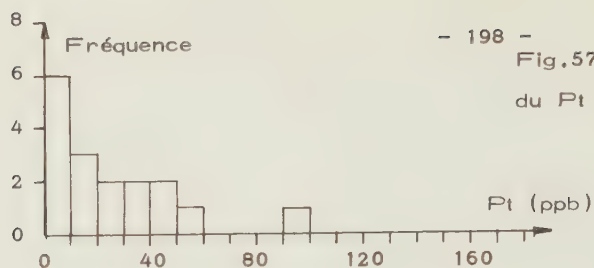


Fig.57b. Histogramme de distribution du Pt dans les péridotites de l'Oural.

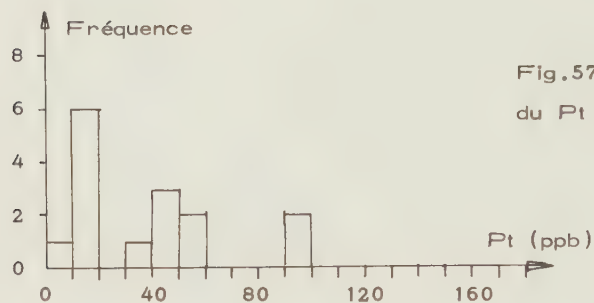


Fig.57c. Histogramme de distribution du Pt dans les dunites de l'Oural.

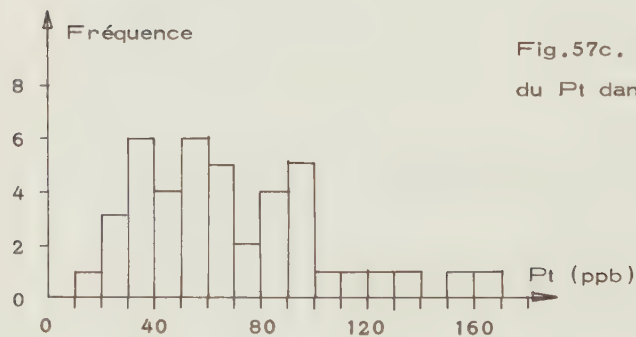
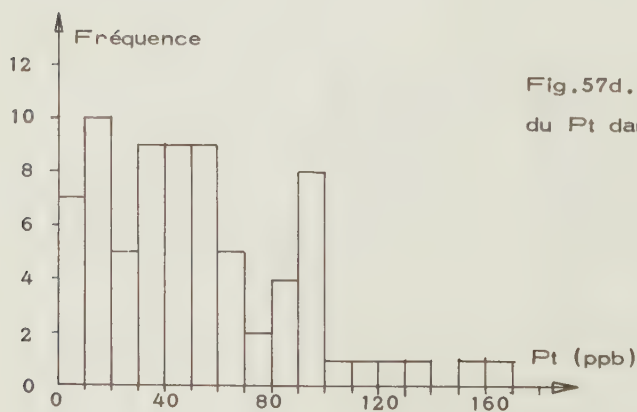


Fig.57d. Histogramme de distribution du Pt dans les ultramafites de l'Oural.



En ce qui concerne nos résultats les diagrammes (fig.56c et d; fig.57 a,b,c,d) mettent en évidence les faits suivants :

a. Pour les dunites :

- plus de 50% des résultats sont < 50 ppb.
- la distribution du Pt est lognormale.

b. Pour les pyroxénites :

- environ 50% des résultats sont < 20 ppb.
- la distribution du Pt est lognormale.

A partir de nos résultats, de ceux de FOMIN et coll. (1970) et de YASUKHO-ZAKHAROVA et coll. (1967), nous avons établi les histogrammes de fréquence et les diagrammes de distribution du Pt pour les dunites, les péridotites et les serpentinites, et les pyroxénites en tenant compte de toutes les analyses (fig.57 a,b,c, et d).

Il est alors possible d'observer les tendances suivantes :

- La distribution du Pt dans les dunites, dans les péridotites et serpentinites, et dans les pyroxénites est très proche de lognormale.
- La teneur en Pt diminue si on place les roches dans l'ordre :

dunite - péridotite + serpentinite - pyroxénite comme c'est le cas dans les roches ultramafiques de "Southeastern belt" de l'Alaska (CLARK et GREENWOOD - 1972).

- Les teneurs en Pt les plus fréquentes sont comprises entre 30 et 70 ppb pour les dunites, entre 10 et 20 ppb pour les péridotites et entre 0 et 10 ppb pour les pyroxénites.

VI.7. DISTRIBUTION DU Pt DANS LES COMPLEXES

STRATIFORMES (association gabbro-norite-péridotite).

Ces massifs sont probablement formés par ségrégation magmatique à partir d'un magma tholéitique. WYLLIE (1967) distingue deux types extrêmes :

a) De grands lopolites gabbroïques, situés dans des régions peu affectées par les orogèneses. Par exemple : Complexe du Bushveld (Afrique du Sud), Grand Dyke (Rhodésie), Sudbury (Canada).

b) De petites intrusions en forme d'entonnoir associées à des phénomènes volcaniques. Exemple : Skaergaard (Groenland).

D'importants gisements de Pt se rencontrent dans ces grands lopolites. Le Pt se trouve intimement lié aux minéraux sulfurés comme le montre le tableau suivant, tiré de CROCKET (1969).

Association du Pt avec les minéraux sulfurés dans différents lopolites.

<u>Gisement</u>	<u>Sulfure ou oxyde avec la plus haute teneur en Pt</u>
Noril'sk	Chalcopyrite
Bushveld (Merensky Reef)	Pyrite, pyrrhotine
" (pipes de dunites)	Faciès hortonolitique
Sudbury	Chalcopyrite, pentlandite

A cause de leur importance économique, ces complexes ont été bien étudiés. Pour la bibliographie générale sur la géologie économique du Pt on peut se référer à CROCKET (1969) et NEWMANN (1973) et pour l'Afrique du Sud à WAGNER (1973).

Nous donnons dans le tableau suivant les teneurs moyennes en Pt, obtenues par HAGEN - 1954 (cité par CROCKET - 1969), à titre de comparaison avec les résultats obtenus pour les complexes ultramafiques zonés et les massifs ultramafiques alpinotypes.

Teneur en Pt (ppb) des roches du complexe du Bushveld.

<u>Roches</u>	<u>No. d'analyse</u>	<u>Moyenne</u>
Pyroxénites	7	48
Péridotites	2	17

Selon HAGEN la teneur en Pt des roches du complexe du Bushveld décroît dans l'ordre suivant : roches ultramafiques - roches noritiques - roches gabbroïques - roches granitiques.

La teneur de 17 ppb pour les péridotites est assez proche de celle des ultramafiques alpinotypes. Tandis que contrairement aux roches ultramafiques des complexes zonés la teneur en Pt des pyroxénites est plus élevée que celle des péridotites.

VII.8. CONCLUSIONS GENERALES.

Au terme de cette étude consacrée au dosage du platine dans les roches, nous sommes à même de mettre en évidence les faits suivants :

Le platine se comporte différemment dans les massifs ultramafiques alpinotypes et dans les complexes zonés.

1. Dans les massifs alpinotypes, on remarque les faits suivants :

a. Il ne semble pas y avoir de grande variation dans les teneurs en Pt entre les différents types de roches, ni entre les divers massifs. Les pyroxénites du massif turc de Dagkulu font cependant exception.

b. La distribution du platine est très proche de lognormale.

2. Les mesures effectuées sur des roches des complexes zonés du type Oural appellent les commentaires suivants :

a. Si l'on considère les différents types de roche, on remarque une très nette différenciation dans les concentrations en Pt. Les teneurs décroissent lorsque les roches sont classées dans l'ordre suivant :

Dunite - Péridotite - Pyroxénite

b. Le platine est intimement associé aux spinelles chromifères.

c. Comme dans le cas des massifs alpinotypes, le platine a une distribution très proche de lognormale.

3. Enfin, la teneur de 200 ppb donnée par VINOGRADOV (1962) comme la teneur moyenne en platine des roches ultramafiques nous semble être trop élevée. Au vu des résultats obtenus sur des standards dignes de confiance et sur les échantillons que nous avons pu analyser, cette teneur moyenne doit être de l'ordre de 10 ppb soit 20 fois plus faible que l'a proposé le géochimiste russe.

BIBLIOGRAPHIE

- ALKEMADE, C.T.J. (1954) : Thesis, Utrecht.
- ALLAN, J.E. (1961) : Spectrochim. Acta, 17, 467.
- ASPILA, K.I., SASTRI, V.S., CHAKRABARTI, C.L. (1969 a) :
Talanta, 16 , 1099.
- ASPILA, K.I., JORIS, S.J., CHAKRABARTI, C.L. (1969 b) :
Anal. Chem., 41, 1441.
- ASPILA, K.I., JORIS, S.J., CHAKRABARTI, C.L. (1970) :
Anal. Chem., 42, 647.
- ASPILA, K.I., CHAKRABARTI, C.L., SASTRI, V.S. (1973) :
Anal. Chem., 45, 363.
- BAILAR, C.J., EMELEUS, H.J., NYHOLM, R., TROTMAN -
DICKENSON, A.F. (1973) : " Comprehensive Inorganic Chemistry ",
3, 1339. Pergamon Press, N.Y.
- BARNETT, W. (1972) : Anal. Chem., 44, 695.
- BAYERMANN, K. (1964) : Z. Anal. Chem., 200, 161.
- BEAMISH, F.E. (1966) : " The Analytical Chemistry of the
Noble Metals ", Pergamon Press, N.Y.
- BEAMISH, F.E., VAN LOON, J.C. (1972) : " Recent Advances
in the Analytical Chemistry of the Noble Metals",
Pergamon Press, Oxford.
- BOSTELSKY, M., EISENSTANDER, J. (1957) :
Bull. Soc. Chim. France, 708.
- BODE, H. (1954 a) : Z. Anal. Chem., 142, 414.
- BODE, H. (1954) : idem. , 143, 182.
- BUGBEE, E.E. (1940) : " A Textbook of fire assaying ",
Wiley & Sons N.Y.

- CHAKRABARTI, C.L., SINGHAL, S.P. (1969) :
Spectrochim. Acta, 24 B, 663.
- CLARK, A.L., GREENWOOD, W.R. (1972) :
Prof.paper U.S.G.S. 800 C, 157.
- COTTON, F.A., WILKINSON, G. (1972) : " Advanced Inorganic
Chemistry ", Interscience, N.Y.
- COUCOUVANIS, D. (1970) : Progr. Inorg. Chem., 11, 234.
- CROCKET, J.H. (1969) : " Handbook of Geochemistry ", 11-1, 78.
Springer-Verlag Berlin.
- CROCKET, J.H., CHYI, L.L.(1972) : " 24^e congrès géologique intern."
Section 10, 202.
- DELEPINE, M. (1908) : Bull. Soc. Chim. France. 3, 643, 652.
- DIAMOND, R.M., TUCK, D.G. (1960) :
Progr. Inorg. Chem. II, 109.
- DUPARC, L. TIKINOWITCH, M.N. (1920) : " Le platine et les gites
platinifères de l'Oural et du monde", Sonor S.A. Genève
- EISENBERG, R. (1970) : Progr. Inorg. Chem., 12, 329.
- FLANAGAN, F.J. (1969) : Geoch. Cosmoch. acta, 33, 81.
- FLANAGAN, F.J. (1973) : idem. , 37, 1189.
- FOMIN, V.G., KHOSTOVA, V.P. (1970) :
Dokl.Akad. Nauk SSSR, 191, No:2 443
- GLEU, K., SCHWAB, R. (1950) : Angew. Chem., 62, 320
- GULACAR, O.F. (1973) : Thèse, No:1619 , Genève.
- "
Handbook of Chemistry and Physics", 1972-73 : Rubber Chemical Co.
- HULANICKI, A. (1967) : Talanta, 14, 1371.
- INGAMELLS, C.O., ENGELS, J.C., SWITZER, P.S. (1972) :
24^e congrès géol. intern., Montreal, 10, 405.

- JANNSEN, M.J. (1957) : Rec. Trav. Chim., 76, 827.
- JEFFERY, P.G. (1970) : " Chemical Methods of Rock Analysis ",
Pergamon, N.Y.
- KIRKBRIGHT, G.F. (1971) : The Analyst, 96, 609.
- KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J.,
BRUCKENSTEIN, S. (1969) : " Quantitative Chemical Analysis " ,
Collier Macmillan London.
- KULIFAY, S.M. (1963) : Chemical Abstracts, 57, 267 e.
- LACROIX, Y. (1962) : " Analyse Chimique, Interprétation des
résultats par le calcul statistique ", Masson&Cie Paris.
- LAFFITE, P. (1953) : Bull. Soc. Géol. France, 3, 723.
- LIKUSSAR, W., BOLTZ, D.F. (1971) : Anal. Chem., 43, 1265.
- LOCKYER, R., HAMES, G.E. (1959) : Analyst, 84, 385.
- L'VOV, B.V. (1968) : " Atomic Absorption Spectrochemical
Analysis ", Adam Hilger - London.
- MALISSA, H., SCHOEFMAN, E. (1955) : Mikrochim. Acta, 1, 187.
- MARIEE, M., PINTA, M. (1970) : " Methodes Physiques d'analyses "
6, No:4
- MASSMANN, H. (1968) : Spectrochim. Acta, 23 B, 215.
- MORISSON, G.H., FREISER, H. (1966) :
" Solvent Extraction in Analytical Chemistry ", Wiley, N.Y.
- MOSTYN, R.A., NEWLAND, B.T., HEARN, W.E. (1970) :
Anal. Chim. Acta, 51, 520.
- NEWMANN, S.C. (1973) : Transac. Mining Industry, 82, No:797 52.
- PITTS, A.E., VAN LOON, J.C., BEAMISH, F.E. (1970) :
Anal. Chim. Acta, 50, 181.

- PITTS, A.A., BEAMISH, F.E. (1970) : *Anal. Chim. Acta*, 52, 405.
- RINGBOM, A. (1967) : " Les complexes en Chimie Analytique ",
Dunod, Paris.
- ROBINSON, J.W. (1960) : *Anal. Chim. Acta*, 23, 479.
- ROBINSON, J.W., SLEVIN, P.J. (1973) :
International Laboratory, Jan-Feb., 10.
- SANDELL, E.B. (1959) : " Colorimetric Determination of Traces
of Metals ", Interscience, N.Y.
- SEN GUPTA, J.G. (1973) : *Miner. Sci. Engng.*, 5, No:3 207.
- SHEPARD, D.C., DIETRICH, W. (1940) :
" Fire Assaying ", Mc Graw-Hill, London.
- SILLEN, L.G. (1971) : " Stability Constants of Metal-Ion Complexes "
Chemical Society, London.
- SMALES, A.A., WAGER, L.R. (1960) :
" Methods in Geochemistry ", Interscience, N.Y.
- STARY, J., RUZICKA, J. (1968) : *Talanta*, 15, 505.
- TULYUPA, F.M., USATENKO, Yu.I., BARKALOV, V.S. (1968) :
Zh. Analit. Khim., 23, No:12 1844.
- UHLIN, A., AKERSTROM, S. (1971) : *Acta Chem. Scand.*, 25, 393.
- VINOGRADOV, A.D. (1962) : *Geochemistry*, No:7 641.
- WALSH, A. (1955) : *Spectrochim. Acta*, 7, 108.
- WAGNER, P.A. (1953) : " The Platinum Deposits and Mines of
South Africa ", C. Struik (PTY) Ltd, Cape Town.
- WRIGHT, T., FLEISCHER, M. (1965) : *U.S.G.S Bull.*, 1214-A A 1
- WYLLIE, P.J. (1967) : " Ultramafic and Related Rocks ", Wiley, N.Y.
- YOUNG, J.F., GILLARD, R.D., WILKINSON, G. (1964) :
J. Chem. Soc., 5176.

- YUSKHO-ZAKHAROVA, O.Ye., IVANOV, V.V.,
CHERNYAYEV, L.A. (1967) : Geochemistry Internat., 4, No:6 1106.
- ZAHRADNIK, R., ZUMAN, P. (1959) :
Collection. Chez. Chem. Commun, 24, 1132.
- ZIEGLER, M., BUCHOLZ, W. (1963) : Z. Anal. Chem., 211, 339.
- ZUMAN, P., ZAHRADNIK, R. (1957) : Chem. Listy, 52, 231.

